

JP-A No. 8-208563

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) Japanese Patent Application Laid-Open Publication (A)

(11) Japanese Patent Application Laid-Open (JP-A) No.:
8-208563

(43) Publication Date: August 13, 1996

(51) Int. Cl.⁵:

C07C 69/58

C10M 105/38

169/04

// (C10M 169/04

105:38

129:10

133:44)

In-office Reference No. 9546-4H

Request for Examination: No

Number of Claims: 29 OL (37 pages in total)

(21) Application No.: 7-290190

(22) Filing Date: November 8, 1995

(31) Priority No.: 08/339,821

(32) Priority Date: November 15, 1994

(33) Priority Country: US

(71) Applicant: 591131338

THE LUBRIZOL CORPORATION

29400 Lakeland Boulevard, Wickliffe, Ohio 44092, the
United States of America

(72) Inventor: SAURABH SHRIPAD LAWATE

10060 Stonehollow Road, Concord, Ohio 44060, the

United States of America

(72) Inventor: KASTURI LAL

155 East 207th Street, Euclid, Ohio 44123, the United States of America

(74) Agent(s): Patent Attorney SHUSAKU YAMAMOTO

[Claim 1] A polyol ester derived from the following components (A) and (B):

(A) an aliphatic polyol containing 2 to about 20 carbon atoms and 2 to about 10 hydroxyl groups, or an alicyclic polyol containing 5 to about 10 carbon atoms and 5 to 10 hydroxyl groups; and

(B) an aliphatic monocarboxylic acid mixture derived from a natural vegetable oil, said acid mixture comprising about 75% by weight to about 95% by weight of oleic acid, and the weight ratio of linoleic acid to oleic acid in the mixture is less than about 0.20.

[0071] Specific examples of the polyol represented by the formula (I) include; glycerol;; and the like.

[0083] US Patent Nos. 4,627,192 and 4,743,402 describe methods for preparing high oleic sunflower oil, and the disclosures of these patents are incorporated herein by reference. Other vegetable oils that can be used in the present invention include high oleic safflower oil, high oleic peanut oil, high oleic corn oil, high oleic rapeseed oil, canola oil, high oleic soybean oil, high oleic cottonseed oil, high oleic lesquerella oil, and high oleic palm oil, provided that the fatty acid mixtures recovered

from these oils contain oleic acid at the desired proportion of 72% or greater. A preferred high oleic vegetable oil is high oleic sunflower oil obtainable from *Helianthus* sp. This product is available from SVO Enterprises (Eastlake, Ohio) as Sunyl (registered trademark) high oleic sunflower oil. Sunyl (registered trademark) 80 oil is a high oleic triglyceride, and here, the acid moiety is composed of about 77% to about 81% of oleic acid. Sunyl (registered trademark) 90 oil is another high oleic triglyceride, and here, the acid moiety is composed of about 86% to about 92% of oleic acid. Another useful high oleic vegetable oil is high oleic rapeseed oil obtainable from *Brassica campestris* or *Brassica napus*. This is also available from SVO Enterprises as RS high oleic rapeseed oil. RS80 represents a rapeseed oil in which the acid moieties include about 80% of oleic acid.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-208563

(43) 公開日 平成8年(1996)8月13日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 69/58		9546-4H		
C 1 0 M 105/38				
169/04				
// (C 1 0 M 169/04				
105:38				

審査請求 未請求 請求項の数29 O L (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-290190

(22) 出願日 平成7年(1995)11月8日

(31) 優先権主張番号 08/339, 821

(32) 優先日 1994年11月15日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 591131338

ザ ルブリゾル コーポレイション

THE LUBRIZOL CORPOR
ATION

アメリカ合衆国 オハイオ 44092, ウイ
クリフ レークランド プールバード
29400

(72) 発明者 ソーラブ シュリパッド ローウェイト

アメリカ合衆国 オハイオ 44060, コン
コード, ストーンホロウ ロード 10060

(74) 代理人 弁理士 山本 秀策

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高オレイン酸ポリオールエステル、それらを含む組成物および潤滑剤、機能流体およびグリース

(57) 【要約】

【課題】 潤滑剤、機能流体およびグリースを含む種々の用途に有用な、低温特性に優れ、かつ酸化安定性に優れたポリオールエステルを提供すること。

【解決手段】 以下の(A)および(B)から誘導されるポリオールエステル:

(A) 2個~約20個の炭素原子および2個~約10個の水酸基を含む脂肪族ポリオール、または5個~約10個の炭素原子および5個~10個の水酸基を含む脂環族ポリオール; および

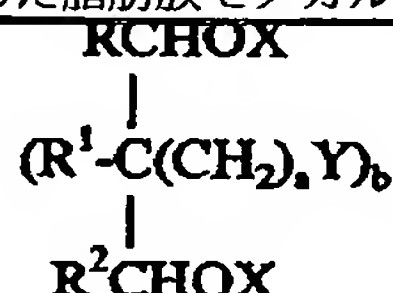
(B) 天然植物油から誘導した脂肪族モノカルボン酸混合物であって、該酸混合物は、約75重量%~約95重量%のオレイン酸を含む、該混合物中のオレイン酸に対するリノール酸の重量比は、約0.20未満である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の(A)および(B)から誘導されるポリオールエステル：

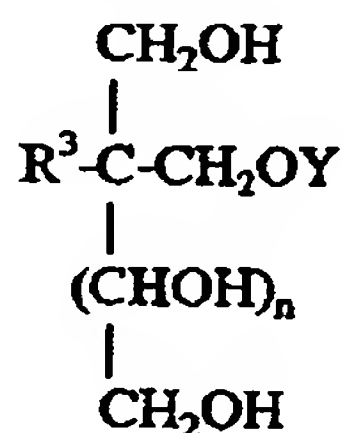
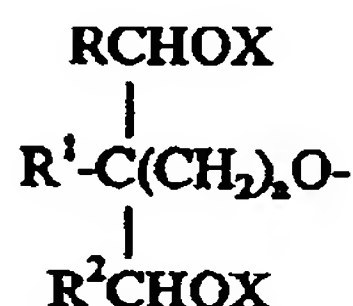
(A) 2個～約20個の炭素原子および2個～約10個の水酸基を含有する脂肪族ポリオール、または5個～約10個の炭素原子および5個～10個の水酸基を含有する脂環族ポリオール；および

(B)天然植物油から誘導した脂肪族モノカルボン酸混合



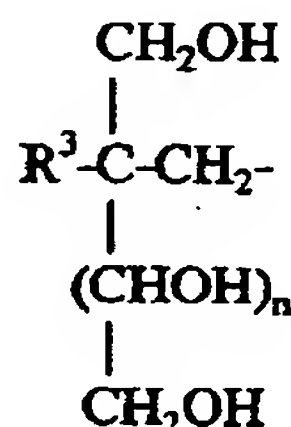
ここで、各Xは、独立して、水素、ヒドロキシヒドロカルビル基またはヒドロキシヒドロカルビルオキシヒドロカルビル基、R、R¹およびR²は、それぞれ独立して、水素、ヒドロカルビル基、ヒドロキシヒドロカルビル基、またはアルコキシヒドロカルビル基であり、そしてaおよびbは、それぞれ独立して、0～約6の整数であり、Yは、水素または水酸基であるか、またはbは1、そしてYは、

【化1】



ここで、R³は、1個～約6個の炭素原子を含有するアルキル基、またはヒドロキシメチル基であって、Yは、水素または

【化2】



であり、そしてnは、0～約6の整数である。

【請求項5】 R³がエチル基であり、YがHであり、そしてnが0である、請求項4に記載のポリオールエステル。

【請求項6】 R³がヒドロキシメチル基であり、YがHで

物であって、該酸混合物は、約75重量%～約95重量%のオレイン酸を含有し、該混合物中のオレイン酸に対するリノール酸の重量比は、約0.20未満である。

【請求項2】 前記ポリオール(A)が、脂肪族ポリオールであって、下式(I)により特徴づけられる、請求項1に記載のポリオールエステル：

【化1】

(I)

である。

【請求項3】 前記ポリオール(A)が、1,3-プロパンジオール、2,3-ブタンジオール、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール、およびソルビトールからなる群より選択される、請求項2に記載のポリオールエステル。

【請求項4】 前記ポリオール(A)が、下式(II)により特徴づけられる脂肪族ポリオールである、請求項1に記載のポリオールエステル：

【化3】

(II)

あり、そしてnが0である、請求項4に記載のポリオールエステル。

【請求項7】 前記ポリオール(A)が、イノシトールである、請求項1に記載のポリオールエステル。

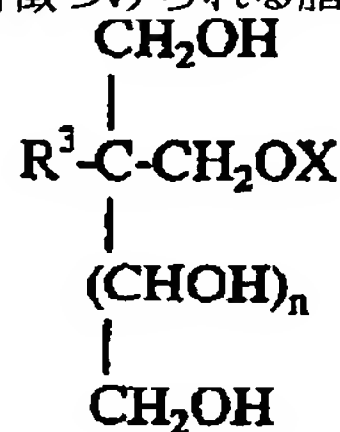
【請求項8】 前記(B)の酸混合物が、少なくとも約85重量%のオレイン酸を含有し、そして該混合物中のオレイン酸に対するリノール酸の重量比が、約0.12未満である、請求項1に記載のポリオールエステル。

【請求項9】 前記(B)の酸混合物が、少なくとも約90重量%のオレイン酸を含有し、そして該混合物中のオレイン酸に対するリノール酸の重量比が、約0.08未満である、請求項1に記載のポリオールエステル。

【請求項10】 前記酸混合物が、なたね油、カノラ油、サフラワー油、落花生油、ひまわり油、とうもろこし油、または大豆油から誘導される、請求項1に記載のポリオールエステル。

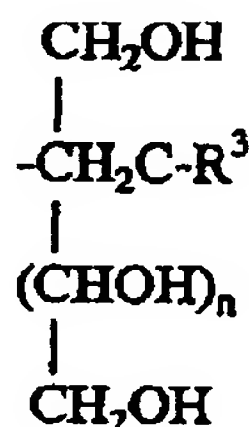
【請求項 1 1】 以下の(A)および(B)から誘導されるポリオールエステル：

(A) 下式 (II) により特徴づけられる脂肪族ポリオール



ここで、R³は、1個～約6個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基、または1個～約10個の炭素原子を含有するヒドロキシヒドロカルビル基、Xは、水素または

【化 6】



であり、そしてnは、0～約6の整数である；および
(B)天然植物油から誘導した脂肪族モノカルボン酸混合物であって、該天然植物油は、該油の全脂肪酸含有量に対し、少なくとも約72重量%のオレイン酸を含有し、ここで、該モノカルボン酸の当量数は、少なくとも、該ポリオール中の水酸基の数に等しい。

【請求項 1 2】 前記脂肪族ポリオール(A)が、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、およびジトリメチロールプロパンからなる群より選択される、請求項 1 1に記載のポリオールエステル。

【請求項 1 3】 前記酸混合物が、ひまわり油、なたね油、カノラ油、サフラワー油、オリーブ油、落花生油、大豆油、およびとうもろこし油からなる群より選択される天然植物油から誘導され、該天然植物油が、該油の全脂肪酸含有量に対し、少なくとも約75重量%のオレイン酸、および5重量%未満のリノレン酸を含有する、請求項 1 1に記載のポリオールエステル。

【請求項 1 4】 前記酸混合物が、ひまわり油から誘導され、該ひまわり油が、該油の全脂肪酸含有量に対し、少なくとも約85重量%のオレイン酸を含有し、そしてオレイン酸に対するリノール酸の重量比が、0.12未満である、請求項 1 1に記載のポリオールエステル。

【請求項 1 5】 以下の(A)および(B)から誘導されるポリオールエステル：

(A)トリメチロールプロパン；および

(B)トリメチロールプロパン1当量あたり、少なくとも約3当量の、ひまわり油から誘導した脂肪族モノカルボン酸混合物であって、該ひまわり油は、該油の全脂肪酸

ル：

【化 5】

(II)

含有量に対し、少なくとも約75重量%のオレイン酸を含有する。

【請求項 1 6】 前記(B)の酸混合物が、ひまわり油から誘導され、該ひまわり油が、該油の全脂肪酸含有量に対し、少なくとも約90重量%のオレイン酸を含有し、そして該油が、約0.08未満のオレイン酸含有量に対するリノール酸含有量の比を有する、請求項 1 5に記載のポリオールエステル。

【請求項 1 7】 以下の(A)および(B)から誘導したポリオールエステル：

(A)ペンタエリスリトール；および

(B)ペンタエリスリトール1モルあたり、少なくとも約4モルの、ひまわり油から誘導される脂肪族モノカルボン酸混合物であって、該ひまわり油は、該油の全脂肪酸含有量に対し、少なくとも約75重量%のオレイン酸を含有する。

【請求項 1 8】 前記(B)の酸混合物が、ひまわり油から誘導され、該ひまわり油が、該油の全脂肪酸含有量に対し、少なくとも約90重量%のオレイン酸を含有し、そして該油が、約0.08未満のオレイン酸含有量に対するリノール酸含有量の比を有する、請求項 1 7に記載のポリオールエステル。

【請求項 1 9】 以下の(A)および(B)から誘導されるポリオールエステル：

(A)エチレングリコール；および

(B)エチレングリコール1モルあたり、少なくとも約2モルの、ひまわり油から誘導される脂肪族モノカルボン酸混合物であって、該ひまわり油は、該油の全脂肪酸含有量に対し、少なくとも約75重量%のオレイン酸を含有する。

【請求項 2 0】 前記(B)の酸混合物が、ひまわり油から誘導され、該ひまわり油が、該油の全脂肪酸含有量に対し、少なくとも約90重量%のオレイン酸を含有し、該油が、約0.08未満のオレイン酸含有量に対するリノール酸含有量の比を有する、請求項 1 9に記載のポリオールエステル。

【請求項 2 1】 以下の(A)および(B)を含有する組成物：

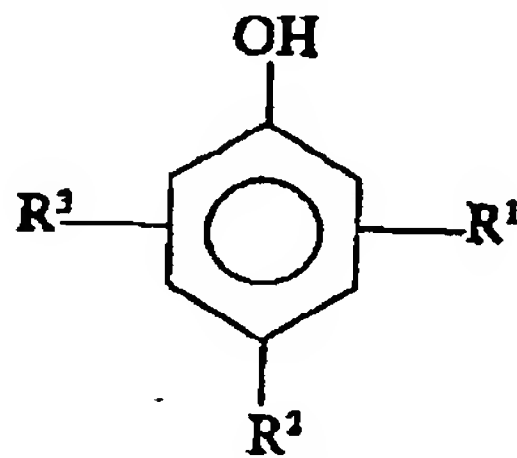
(A)請求項 1に記載のポリオールエステル；および

(B)フェノール性物質、芳香族アミン、フェノチアジ

ン、ジチオホスフェート、ジチオカルバメート、スルフィド、硫化オレフィン、トコフェロール、および硫化植物油からなる群より選択される、少なくとも1種の酸化防止剤。

【請求項22】 前記酸化防止剤が、下式により特徴づけられる、請求項21に記載の組成物：

【化7】



ここで、 R^1 は、水素、または1個～9個の炭素原子を含有するアルキル基であり、 R^2 は、水素またはアルキル基またはアルコキシ基であり、そして R^3 は、1個～約9個の炭素原子を含有するアルキル基である。

【請求項23】 以下の(C)をさらに含有する、請求項21に記載の組成物： (C)清浄剤、分散剤、金属不活性化剤、耐摩耗剤、極圧剤、粘度指数改良剤、流動点降下剤、発泡防止剤、抗乳化剤、摩擦調整剤、および腐食防止剤からなる群より選択される少なくとも1種の添加剤組成物。

【請求項24】 以下の(A)、(B)、および(C)を含有する、請求項23に記載の組成物：

(A)約75重量%～約99.89重量%の前記ポリオールエステル(A)；

(B)約0.1重量%～約5重量%の前記酸化防止剤(B)；および

(C)約0.01重量%～約20重量%の少なくとも1種の前記添加剤組成物(C)。

【請求項25】 以下の(A)、(B)、および(C)を含有する組成物：

(A)請求項1に記載のポリオールエステル；

(B)フェノール、芳香族アミン、およびジチオカルバメートからなる群より選択される、少なくとも1種の酸化防止剤；および

(C)ベンゾトリアゾールおよびベンゾトリアゾール誘導体からなる群より選択される、少なくとも1種の金属不活性化剤。

【請求項26】 前記酸化防止剤(B)が、2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール、ジノニルジフェニルアミン、またはそれらの混合物であり、そして前記金属不活性化剤(C)が、トリルトリアゾールまたはノニルベンゾトリアゾールである、請求項25に記載の組成物。

【請求項27】 以下の(A)および(B)を含有する潤滑油組成物：

(A)請求項1に記載のポリオールエステル；および

(B)該エステル(A)以外の潤滑粘性のあるオイルであっ

て、ここで該潤滑粘性のあるオイル(B)は、鉱油、植物油、植物油由来の生成物、および合成油からなる群より選択される。

【請求項28】 以下の(A)および(B)を含有する潤滑油組成物：

(A)約10重量%～約95重量%の請求項11に記載のポリオールエステル；および (B)約5重量%～約90重量%の潤滑粘性のあるオイル。

【請求項29】 以下の(A)、(B)、(C)、および(D)を含有する潤滑油組成物：

(A)約1重量%～約98.89重量%の請求項1に記載のポリオールエステル；

(B)約0.01重量%～約5重量%の少なくとも1種の酸化防止剤；

(C)約1重量%～約74重量%の該ポリオールエステル(A)以外の潤滑粘性のあるオイル：ここで、該潤滑粘性のあるオイル(C)は、鉱油、植物油、植物油由来の生成物、または合成油である；および

(D)約0.1重量%～約20重量%の、清浄剤、分散剤、金属不活性化剤、耐摩耗剤、極圧剤、粘度指数改良剤、流動点降下剤、発泡防止剤、摩擦調整剤および腐食防止剤からなる群より選択される少なくとも1種の添加剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリオールエステルに関し、さらに特定すると、ポリオールから誘導されるポリオールエステルおよび天然植物油から誘導される脂肪酸モノカルボン酸混合物に関し、ここで、この酸混合物は、少なくとも約72重量%のオレイン酸を含有する。このポリオールエステルは、潤滑剤、機能流体、およびグリースを包含する種々の用途に有用である。

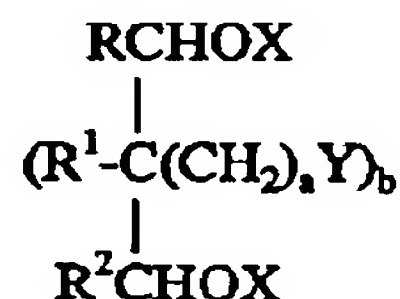
【0002】

【従来の技術】合成エステルは、通常、潤滑ベース流体として用いられる。この合成エステルの多くは、ポリオールエステルである。ポリオールエステルは、ポリオール（例えば、ペンタエリスリトールおよびトリメチロールプロパン（TMP））と、種々の脂肪酸（例えば、牛脂、豚脂、羊脂のような動物油のケン化により得られる脂肪酸；ひまわり油、なたね油、ひまし油、オリーブ油、パーム核油、やし油など）のような植物油から生成される脂肪酸；および直鎖脂肪酸（例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ペヘン酸、およびオレフィン性脂肪酸（例えば、オレイン酸））との反応により、生成される。合成油として有用なエステルには、脂肪酸およびポリオール（例えば、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール）、およびポリオールエーテル（例えば、ジペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパンなど）から製造される合成油が挙げられる。トリメチロールプロパノイルトリオレエートは、ポリオールタイ

ブの一般的に使用される合成エステルであり、これは、種々の製造業者から販売されている。市販のTMPトリオレエートは、良好な低温特性を有するが、酸化安定性に乏しい。

【0003】本発明は、主として、脂肪族または脂環族ポリオール、および天然植物油（特に、高オレイン酸含有量の天然植物油）に由来の脂肪族モノカルボン酸混合物から誘導される合成エステルに関する。

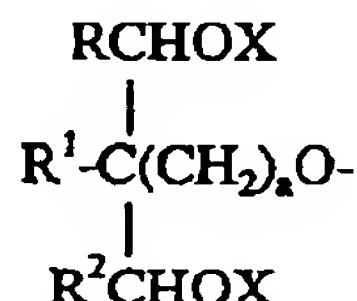
【0004】植物油（例えば、ひまわり油、なたね油、サフラワー油、落花生油、大豆油、およびとうもろこし油）は、オレイン酸、リノール酸、およびリノレン酸を包含する脂肪酸の混合物を含有する。例えば、ひまわり油は、主として、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、およびリノール酸から構成される。最近では、この植物体を、品種改良（雑種形成）、突然変異、または種々の遺伝的な改変により改良することにより、種々の植物油の全脂肪酸含有量を基準にしたオレイン酸含有量の増加が達成されている。ひまわりハイブリッドの開発の経緯は、米国特許第4,743,402号（Fick）に見出される。このFickの特許はまた、その種子の全脂肪酸含有量に対し、約80%またはそれを超えるオレイン酸含有量を有するひまわりの種子を記載し、かつ請求の範囲としている。約94%までのオレイン酸含有量が報告されている。



【0010】ここで、各Xは、独立して、水素、ヒドロキシヒドロカルビル基またはヒドロキシヒドロカルビルオキシヒドロカルビル基、R、R¹、およびR²は、それぞれ独立して、水素、ヒドロカルビル基、ヒドロキシヒドロカルビル基またはアルコキシヒドロカルビル基であり、そしてaおよびbは、それぞれ独立して、0～約6の整数、Yは、水素または水酸基であるか、またはbは1、そしてYは、

【0011】

【化9】



【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、潤滑剤、機能流体、およびグリースを包含する種々の用途に有用な、良好な低温特性を有し、かつ、酸化安定性に優れたポリオールエステルを提供することにある。

【0006】本発明の他の目的は、酸化安定性に優れた、潤滑剤、機能流体、およびグリースを包含する種々の用途に有用な組成物を提供することにある。

【0007】

10 【課題を解決するための手段】本発明のポリオールエステルは、以下の(A)および(B)から誘導される：

(A) 2個～約20個の炭素原子および2個～約10個の水酸基を含有する脂肪族ポリオール、または5個～約10個の炭素原子および5個～10個の水酸基を含有する脂環族ポリオール；および

(B)天然植物油から誘導される脂肪族モノカルボン酸混合物であって、該酸混合物は、約75重量%～約95重量%のオレイン酸を含有し、該混合物中のオレイン酸に対するリノール酸の重量比は、約0.20未満である。

20 【0008】好ましい実施態様では、上記ポリオール(A)は、脂肪族ポリオールであって、下式により特徴づけられる：

【0009】

【化8】

(I)

30 【0012】である。そのことにより、上記目的が達成される。

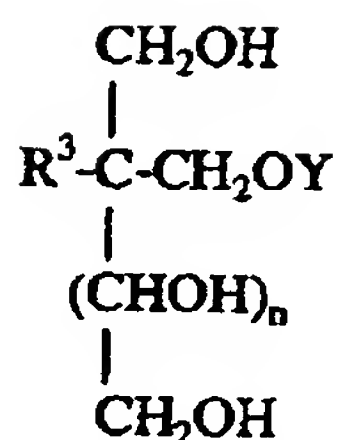
【0013】他の好ましい実施態様では、上記ポリオール(A)は、1,3-プロパンジオール、2,3-ブタンジオール、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール、およびソルビトールからなる群より選択される。

40 【0014】さらに他の好ましい実施態様では、上記ポリオール(A)は、下式(II)により特徴づけられる脂肪族ポリオールであり：

【0015】

【化10】

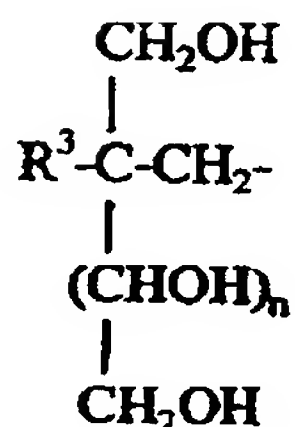
9



【0016】ここで、 R^3 は、1個～約6個の炭素原子を含有するアルキル基、またはヒドロキシメチル基であって、Yは、水素または

【0017】

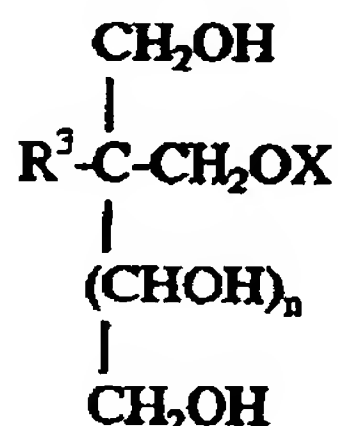
【化11】



【0018】であり、そしてnは、0～約6の整数である。

【0019】さらに他の好ましい実施態様では、 R^3 はエチル基、YはHであり、そしてnは0である。

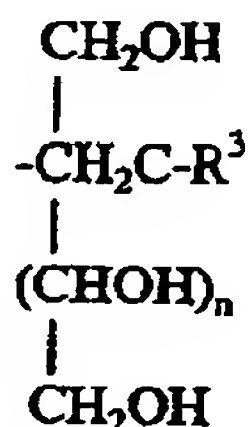
【0020】さらに他の好ましい実施態様では、 R^3 は、ヒドロキシメチル基、YはHであり、そしてnは0である。



【0027】ここで、 R^3 は、1個～約6個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基、または1個～約10個の炭素原子を含有するヒドロキシヒドロカルビル基、Xは、水素または

【0028】

【化13】



【0029】であり、そしてnは、0～約6の整数である；および

(B)天然植物油から誘導される脂肪族モノカルボン酸混合物であって、該天然植物油は、該油の全脂肪酸含有量

10

(II)

【0021】さらに他の好ましい実施態様では、上記ポリオール(A)は、イノシトールである。

【0022】さらに他の好ましい実施態様では、上記(B)の酸混合物は、少なくとも約85重量%のオレイン酸を含有し、そして該混合物中のオレイン酸に対するリノール酸の重量比は、約0.12未満である。

【0023】さらに他の好ましい実施態様では、上記(B)の酸混合物は、少なくとも約90重量%のオレイン酸を含有し、そして該混合物中のオレイン酸に対するリノール酸の重量比は、約0.08未満である。

【0024】さらに他の好ましい実施態様では、上記酸混合物は、なたね油、カノラ(canola)油、サフラワー油、落花生油、ひまわり油、とうもろこし油、または大豆油から誘導される。

【0025】本発明のポリオールエステルは、以下の(A)および(B)から誘導される：

(A)下式(II)により特徴づけられる脂肪族ポリオール：

【0026】

【化12】

(II)

に対し、少なくとも約72重量%のオレイン酸を含有し、ここで、該モノカルボン酸の当量数は、少なくとも、該ポリオール中の水酸基の数に等しい。そのことにより、上記目的が達成される。

【0030】好ましい実施態様では、上記脂肪族ポリオール(A)は、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールおよびジトリメチロールプロパンからなる群より選択される。

【0031】他の好ましい実施態様では、上記酸混合物は、ひまわり油、なたね油、カノラ油、サフラワー油、オリーブ油、落花生油、大豆油およびとうもろこし油からなる群より選択される天然植物油から誘導され、該天然植物油は、該油の全脂肪酸含有量に対し、少なくとも約75重量%のオレイン酸、および5重量%未満のリノレン酸を含有する。

【0032】さらに他の好ましい実施態様では、上記酸混合物は、ひまわり油から誘導され、該ひまわり油は、

40

50

該油の全脂肪酸含有量に対し、少なくとも約85重量%のオレイン酸を含有し、オレイン酸含有量に対するリノール酸含有量の比は、0.12未満である。

【0033】本発明のポリオールエステルは、以下の

(A)および(B)から誘導される：

(A)トリメチロールプロパン；および

(B)トリメチロールプロパン1当量あたり、少なくとも約3当量の、ひまわり油から誘導される脂肪族モノカルボン酸混合物であって、該ひまわり油は、該油の全脂肪酸含有量に対し、少なくとも約75重量%のオレイン酸を含有する。

【0034】好ましい実施態様では、上記(B)の酸混合物は、ひまわり油から誘導され、該ひまわり油は、該油の全脂肪酸含有量に対し、少なくとも約90重量%のオレイン酸を含有し、該油のオレイン酸含有量に対するリノール酸含有量の比は約0.08未満である。

【0035】本発明のポリオールエステルは、以下の

(A)および(B)から誘導される：

(A)ペンタエリスリトール；および

(B)ペンタエリスリトール1モルあたり少なくとも約4モルの、ひまわり油から誘導される脂肪族モノカルボン酸混合物であって、該ひまわり油は、該油の全脂肪酸含有量に対し、少なくとも約75重量%のオレイン酸を含有する。そのことにより、上記目的が達成される。

【0036】好ましい実施態様では、上記(B)の酸混合物は、ひまわり油から誘導され、該ひまわり油は、該油の全脂肪酸含有量に対し、少なくとも約90重量%のオレイン酸を含有し、該油のオレイン酸含有量に対するリノール酸含有量の比は約0.08未満である。

【0037】本発明のポリオールエステルは、以下の

(A)および(B)から誘導される：

(A)エチレングリコール；および

(B)エチレングリコール1モルあたり、少なくとも約2モルの、ひまわり油から誘導される脂肪族モノカルボン酸混合物であって、該ひまわり油は、該油の全脂肪酸含有量に対し、少なくとも約75重量%のオレイン酸を含有する。そのことにより、上記目的が達成される。

【0038】好ましい実施態様では、上記(B)の酸混合物は、ひまわり油から誘導され、該ひまわり油は、該油の全脂肪酸含有量に対し、少なくとも約90重量%のオレイン酸を含有し、該油のオレイン酸含有量に対するリノール酸含有量の比は約0.08未満である。

【0039】本発明の組成物は、以下の(A)および(B)を含有する：

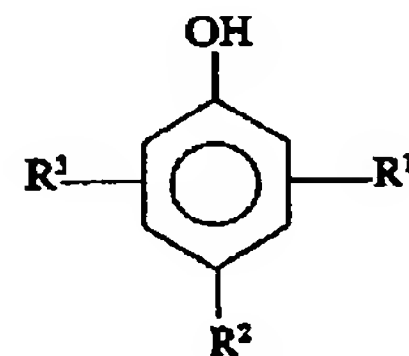
(A)上記ポリオールエステル；および

(B)フェノール性物質、芳香族アミン、フェノチアジン、ジチオホスフェート、ジチオカルバメート、スルフィド、硫化オレフィン、トコフェロール、および硫化植物油からなる群より選択される、少なくとも1種の酸化防止剤。そのことにより、上記目的が達成される。

【0040】好ましい実施態様では、上記酸化防止剤は、下式により特徴づけられる：

【0041】

【化14】



【0042】ここで、R¹は、水素、または1個～9個の炭素原子を含有するアルキル基であり、R²は、水素またはアルキル基またはアルコキシ基であり、そしてR³は、1個～約9個の炭素原子を含有するアルキル基である。

【0043】好ましい実施態様では、上記組成物はまた、以下の(C)を含有する：

(C)清浄剤、分散剤、金属不活性化剤、耐摩耗剤、極圧剤、粘度指数改良剤、流動点降下剤、発泡防止剤、抗乳化剤、摩擦調整剤、および腐食防止剤からなる群より選択される少なくとも1種の添加剤組成物。

【0044】他の好ましい実施態様では、上記組成物は、以下の(A)、(B)および(C)を含有する：

(A)約75重量%～約99.89重量%の上記ポリオールエステル(A)；

(B)約0.1重量%～約5重量%の上記酸化防止剤(B)；および

(C)約0.01重量%～約20重量%の少なくとも1種の上記添加剤組成物(C)。

【0045】本発明の組成物は、以下の(A)、(B)および(C)を含有する：

(A)上記ポリオールエステル；

(B)フェノール、芳香族アミン、およびジチオカルバメートからなる群より選択される、少なくとも1種の酸化防止剤；および

(C)ベンゾトリアゾールおよびベンゾトリアゾール誘導体からなる群より選択される、少なくとも1種の金属不活性化剤。そのことにより、上記目的が達成される。

【0046】好ましい実施態様では、上記酸化防止剤(B)は、2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール、ジノニルジフェニルアミン、またはそれらの混合物であり、そして上記金属不活性化剤(C)は、トリルトリアゾールまたはノニルベンゾトリアゾールである。

【0047】本発明の潤滑油組成物は、以下の(A)および(B)を含有する：

(A)上記ポリオールエステル；および

(B)該エステル(A)以外の潤滑粘性のあるオイルであって、該潤滑粘性のあるオイル(B)は、鉱油、植物油、植物油に由来の生成物、および合成油からなる群より選択される。そのことにより、上記目的が達成される。

【0048】本発明の潤滑油組成物は、以下の(A)およ

び(B)を含有する：

(A)約10重量%～約95重量%の上記ポリオールエステル；および

(B)約5重量%～約90重量%の潤滑粘性のあるオイル。
そのことにより、上記目的が達成される。

【0049】本発明の潤滑油組成物は、以下の(A)、(B)、(C)および(D)を含有する：

(A)約1重量%～約98.89重量%の上記ポリオールエステル；

(B)約0.01重量%～約5重量%の少なくとも1種の酸化防止剤；

(C)約1重量%～約74重量%の上記ポリオールエステル(A)以外の潤滑粘性のあるオイルであって、該潤滑粘性のあるオイル(C)は、鉱油、植物油、植物油に由来の生成物、または合成油である；および

(D)約0.1重量%～約20重量%の少なくとも1種の添加剤組成物であって、該添加剤組成物は、清浄剤、分散剤、金属不活性化剤、耐摩耗剤、極圧剤、粘度指数改良剤、流動点降下剤、発泡防止剤、抗乳化剤、摩擦調整剤、および腐食防止剤からなる群より選択される。そのことにより、上記目的が達成される。

【0050】

【発明の実施の形態】以下の(A)および(B)から誘導されるポリオールエステルについて記載する：(A)脂肪族ポリオールまたは脂環族ポリオール；および(B)天然植物油から誘導される脂肪族モノカルボン酸混合物。該酸混合物は、少なくとも約72重量%のオレイン酸を含有する。本発明はまた、ポリオールエステルおよび少なくとも1種の酸化防止剤を含有する組成物、ならびに潤滑粘性のあるオイルおよび本発明のポリオールエステルを含有する潤滑油組成物に関する。本発明のポリオールエステル、少なくとも1種の酸化防止剤、および潤滑粘性のあるオイルを含有する潤滑油組成物もまた記載され、そして特に有用である。

【0051】本明細書および請求の範囲に用いる多くの用語および語句を理解するために、以下の定義を与える。

【0052】用語「オレイン酸」は、シス-9,10-オクタデセン酸を意味する。

【0053】用語「天然植物油」は、自生している植物の種子および／または果実から得られる植物油を意味するが、これらの植物は、品種改良(雑種形成)、突然変異または種々の遺伝的な改変により改良されている。特に、これらの植物は、その種子から得られる油が、この油から回収した酸の少なくとも72重量%の量で、オレイン酸を含有するような種子を生成するように、改良されている。この油は、当業者に公知の方法により、種子および／または果実から回収され得る。

【0054】天然植物油から誘導される脂肪酸の混合物に含有されている種々の脂肪酸(例えば、オレイン酸、

リノール酸、およびリノレン酸)の含有量は、通常、この油の全脂肪酸部分のパーセントとして表わされる。天然植物油から誘導されるモノカルボン酸混合物におけるオレイン酸に対する、リノール酸またはリノレン酸のいずれかの無次元の比は、それが適用できるとき、このリノール酸またはリノレン酸のいずれかの重量またはパーセントを、この混合物中に存在するオレイン酸の重量またはパーセントで割ることにより計算される。

【0055】用語「ヒドロカルビル」は、炭化水素基および実質的な炭化水素基を包含する。実質的な炭化水素とは、基の主要な炭化水素的性質を変えない非炭化水素置換基を含有する基を示す。

【0056】ヒドロカルビル基の例には、以下が包含される：

(1)炭化水素置換基、すなわち、脂肪族置換基(例えば、アルキル、アルケニル、またはアルキニル)、脂環族置換基(例えば、シクロアルキル、シクロアルケニル)、芳香族置換された芳香族置換基、脂肪族置換された芳香族置換基、および脂環族置換された芳香族置換基など、ならびに環状置換基。ここで、この環は、分子の他の部分により、完成されている(すなわち、例えば、任意の2個の指定された置換基は、一緒になって、脂環族基を形成し得る)；

(2)置換された炭化水素置換基、すなわち、非炭化水素基を含有する炭化水素置換基。この非炭化水素基は、本発明の文脈では、主要な炭化水素的な置換基を変化させない；このような基(例えば、ハロ(特に、クロロおよびフルオロ)、ヒドロキシ、アルコキシ、ケト、メルカプト、アルキルメルカプト、ニトロ、ニトロソ、スルホキシなど)は、当業者に知られている；

(3)ヘテロ置換基、すなわち、本発明の文脈内で、主要な炭化水素的性質を有しながら、環または鎖の中に存在する炭素以外の原子を有するが、その他は炭素原子で構成されている基である。適切なヘテロ原子は当業者に明らかであり、例えば、イオウ、酸素、窒素、および例えば、ピリジル、フリル、チエニル、イミダゾリルなどの置換基を包含する。一般に、このヒドロカルビル基では、炭素原子10個ごとに対し、約2個を超えない非炭化水素置換基が存在する。しばしば、このヒドロカルビル基には、このような非炭化水素置換基は存在せず、このヒドロカルビル基は、純粋に、炭化水素基である。

【0057】本明細書および請求の範囲を通じて、他に指示がなければ、部およびパーセントへの言及は全て重量基準であることが理解されるべきであり、温度は摂氏であり、そして圧力は、大気圧またはその付近である。

【0058】ポリオールエステル

本発明のポリオールエステルは、以下の(A)および(B)から誘導される：

(A)脂肪族または脂環族ポリオール；および

(B)天然植物油から誘導される脂肪族モノカルボン酸混合物：該酸混合物は、少なくとも約72重量%のオレイン酸を含有する。

【0059】(A)ポリオール

本発明のポリオールエステルの調製に使用され得る脂肪族ポリオールには、2個～約20個の炭素原子および2個～約10個の水酸基を含有する脂肪族ポリオールが包含される。1つの実施態様では、この脂肪族ポリオールは、下式により特徴づけられ得る：

【0060】

【化15】



【0061】ここで、Rはヒドロカルビル基であり、そしてnは少なくとも2である。このヒドロカルビル基はまた、1個またはそれを超える窒素原子または酸素原子を含み得る。このポリオールは、1個またはそれを超えるオキシアルキレン基を有し得、それゆえ、この多価ヒドロキシ化合物には、ポリエーテルポリオールのような化合物が包含される。

【0062】他の実施態様では、本発明で用いられるポリオールは、下式(I)により特徴づけられ得る：

【0063】

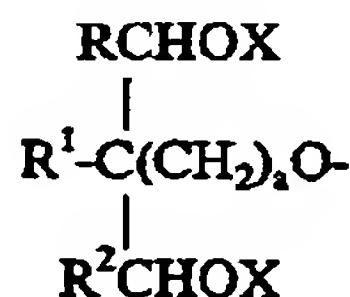
【化16】



【0064】ここで、各Xは、独立して、水素、ヒドロキシヒドロカルビル基、またはヒドロキシヒドロカルビルオキシヒドロカルビル基、R、R¹、およびR²は、それぞれ独立して、水素、ヒドロカルビル基、ヒドロキシヒドロカルビル基、またはアルコキシヒドロカルビル基であり、aおよびbはそれぞれ独立して0～約6の整数であり、かつYは水素または水酸基であるか、またはbは1であり、かつYは下式で表される。

【0065】

【化17】



【0066】上記のように、Xは、水素、ヒドロキシヒドロカルビル基、またはヒドロキシヒドロカルビルオキシヒドロカルビル基である。このヒドロキシヒドロカルビル基は、アルキレンオキシドの反応により、水酸基(Xは水素)から誘導され得る。アルキレンオキシドの例には、エチレンオキシド、プロピレンオキシドなどが包含される。Xはまた、ヒドロキシヒドロカルビルオキ

シヒドロカルビル基であり得、このような基は、水酸基と少なくとも1当量のアルキレンオキシド(例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシドなど)とを反応させることにより得られる。

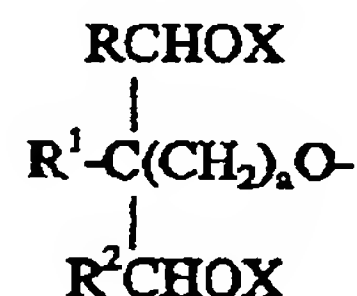
【0067】式(I)のポリオールにおけるR基、R¹基、およびR²基は、それぞれ独立して、水素、ヒドロカルビル基、ヒドロキシヒドロカルビル基、またはアルコキシヒドロカルビル基である。このヒドロカルビル基、ヒドロキシヒドロカルビル基、およびアルコキシヒドロカルビル基は約1個～約10個の炭素原子を含み得る。

【0068】式(I)では、aおよびbは、それぞれ独立して、0～約6の整数であり、好ましい1つの実施態様では、aおよびbは、それぞれ独立して、0または1である。他の実施態様では、RおよびR²は水素であり、R¹は水素またはアルキル基であり、Xは水素であり、Yは水酸基であり、そしてaは0である。他の実施態様では、RおよびR²は、それぞれ独立して、水素またはアルキル基であり、そしてbは0である。

【0069】他の実施態様では、Xは、独立して、水素、ヒドロキシヒドロカルビル基、またはヒドロキシヒドロカルビルオキシヒドロカルビル基であり、R、R¹およびR²は、それぞれ独立して、水素、ヒドロカルビル基、ヒドロキシヒドロカルビル基、またはアルコキシヒドロカルビル基であり、aは、0～約6の整数であり、bは1であり、そしてYは、以下で表される。

【0070】

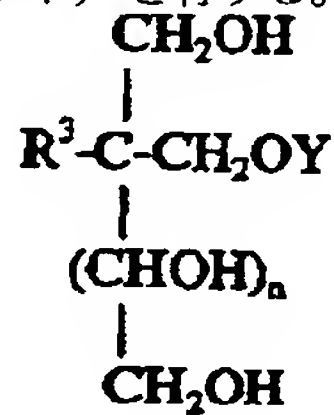
【化18】



【0071】式(I)により表わされるポリオールの特定の例には、エチレングリコール；ジエチレングリコール；トリエチレングリコール；グリセロール；1,2-プロパンジオール；1,3-プロパンジオール；1,2-ブタンジオール；1,3-ブタンジオール；1,4-ブタンジオール；1,4-ブテンジオール；2,3-ブタンジオール；2-エチル-1,3-プロパンジオール；2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール；ネオペンチルグリコール；2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール；トリメチロールプロパン；ペンタエリスリトール；ジトリメチロールプロパン；ジペンタエリスリトール；ソルビトール；ヘキサグリセロールなどが包含される。

【0072】式(I)のポリオールでは、Xは、ヒドロキシヒドロカルビル基またはヒドロキシヒドロカルビルオキシヒドロカルビル基であり得、これらの化合物は、例えば、式(I)の化合物(ここで、XはHである)と、1モルまたはそれを超えるアルキレンオキシド(例え

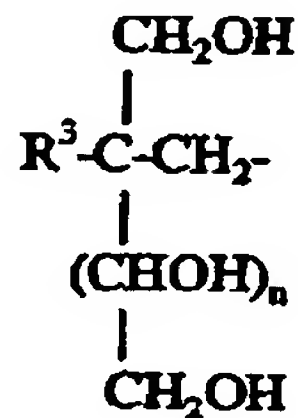
ば、エチレンオキシドまたはプロピレンオキシド、またはこれら2種のオキシドの混合物)とを反応させることにより得られ得る。このようなポリオール(の多くは、Perstop Polyols社から市販されている。例えば、Perstop Polyol TP 30は、エトキシ化トリメチロールプロパン(TMP)であって、1:3のモル比(TMP:エチレンオキシド)を有する。全ての水酸基は、第一級であると報告されている。Perstop Polyol PP 30は、エトキシ化ペンタエリスリトールであって、1:3のモル比(ペンタエリスリトール:エチレンオキシド)を有する。これらの



【0075】ここで、 R^3 は、1個~約6個の炭素原子を含むアルキル基、またはヒドロキシメチル基であり、Yは、水素または

【0076】

【化20】



【0077】であり、そしてnは0~約6の整数である。1つの実施態様では、nは0であり、他の実施態様では、 R^3 は、1個~6個の炭素原子を含むアルキル基であり、そしてnは0である。このようなアルキル基の例には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、第二ブチル、n-ヘキシル、2-メチルペンチルなどが包含される。他の実施態様では、 R^3 は、エチル基またはヒドロキシメチル基であり、そしてnは0である。式(II)により表わされるポリオールの特定の例には、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、およびジペンタエリスリトールが

【0078】本発明のポリエステルを形成するのに用いられるポリオール(A)はまた、脂環族ポリオールであり得る。この脂環族ポリオールは、5個~10個の炭素原子および5個~10個の水酸基を有し得る。有用な脂環族ポリオールの例には、1,2-シクロヘキサジオール;1,4-シクロヘキサジオール;およびイノシトールが包含される。他の天然ポリオール(例えば、グルコース、ガラクトース、マンノース、ソルボース、およびタロース)もまた、使用され得る。

水酸基は全て、第一級である。Perstop Polyol TS 30は、プロポキシ化TMPであり、そしてPerstop Polyol PS 50は、プロポキシ化ペンタエリスリトールである。

【0073】他の実施態様では、このポリオール(A)は、下式(II)により特徴づけられる脂肪族ポリオールである:

【0074】

【化19】

(II)

【0079】(B)脂肪族モノカルボン酸混合物

本発明のポリオールエステルは、上記脂肪族または脂環族ポリオールと、(B)天然植物油から誘導される脂肪族モノカルボン酸混合物とを反応させることにより得られる。該酸混合物は、少なくとも約72重量%のオレイン酸を含有する。この脂肪族モノカルボン酸混合物は、任意の天然植物油から誘導され得る。ただし、このようにして得られた酸混合物は、少なくとも約72重量%のオレイン酸を含有する。このような油の例には、ひまわり油、なたね油、カノラ油、オリーブ油、サフラワー油、落花生油、とうもろこし油、および大豆油が包含される。カノラ油は、1%未満のエルカ酸を含有する種々のなたね油である。ひまわり油は、そこから所望の脂肪族モノカルボン酸混合物が得られる、特に好ましい油である。上述のように、このような天然植物油から得られる脂肪族モノカルボン酸混合物は、少なくとも72重量%のオレイン酸を含有するべきである。他の実施態様では、この酸混合物は、少なくとも75重量%、多くの場合、少なくとも約78重量%、または少なくとも約85重量%、または少なくとも約90重量%のオレイン酸を含有する。この混合物中のオレイン酸の量は、約98重量%程度に高くてもよい。脂肪族モノカルボン酸混合物中に存在するリノール酸およびリノレン酸の量は、可能な程度まで少なくするべきであり、この酸のオレイン酸含有量が増えるにつれて、リノール酸およびリノレン酸の含有量は減少する。

【0080】本発明で有用なカルボン酸混合物における、オレイン酸に対するリノール酸の好ましい重量比は、以下の表1に要約される。

【0081】

【表1】

オレイン酸 含有量(重量%)	リノール酸/ オレイン酸比
72	< 0.22
75	< 0.20
78	< 0.18
80	< 0.16
85	< 0.12
90	< 0.08

【0082】このカルボン酸混合物中に存在するリノレン酸の量は、一般に、この酸混合物の5重量%未満であるべきである。それゆえ、本発明で有用なポリオールエステルを調製するのに用いられる酸混合物は、少なくとも約72重量%のオレイン酸および5重量%未満のリノレン酸を含有する。4重量%未満のリノレン酸、さらには、3重量%未満のリノレン酸を含有するカルボン酸混合物は、さらに好ましい。

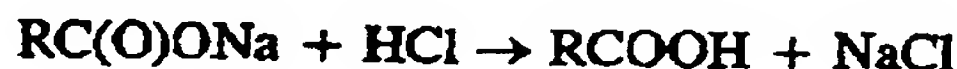
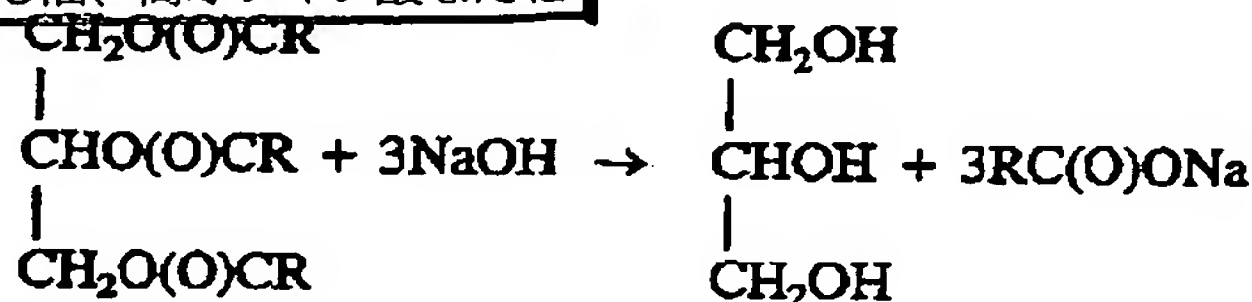
【0083】米国特許第4,627,192号および同第4,743,402号は、高オレイン酸ひまわり油を調製する方法を記載しており、これらの特許の開示内容を、本明細書中で参考として援用する。本発明で使用され得る他の植物油は、高オレイン酸サフラワー油、高オレイン酸落花生油、高オレイン酸とうもろこし油、高オレイン酸なたね

油、カノラ油、高オレイン酸大豆油、高オレイン酸綿実油、高オレイン酸レスクエレラ油、および高オレイン酸パーム油である。ただし、これらの油から回収される脂肪酸混合物は、所望の72%またはそれを超えるオレイン酸を含有する。好ましい高オレイン酸植物油は、*Helianthus sp.*から得られる高オレイン酸ひまわり油である。この生成物は、SV0 Enterprises社 (Eastlake, Ohio) から、Sunyl (登録商標) 高オレイン酸ひまわり油として入手できる。Sunyl (登録商標) 80油は、高オレイン酸トリグリセリドであり、ここで、その酸部分は、約77%~約81%のオレイン酸から構成される。Sunyl (登録商標) 90油は、他の高オレイン酸トリグリセリドであり、ここで、その酸部分は、約86%~約92%のオレイン酸から構成される。他の有用な高オレイン酸植物油は、*Brassica campestris*または*Brassica napus*から得られる高オレイン酸なたね油である。これもまた、SV0 Enterprises社から、RS高オレイン酸なたね油として入手できる。RS 80は、その酸部分が約80%のオレイン酸から構成されるなたね油を示す。

【0084】高オレイン酸混合物は、以下の反応に従って、当業者に周知の方法により、上記の高オレイン酸トリグリセリド油から回収され得る。

【0085】

【化21】



【0086】上式において、RC(O)OHは、オレイン酸含有量が少なくとも72重量%である酸混合物を表わす。この酸混合物はまた、一般的には、触媒（例えば、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、または酸化カルシウム）を用いて、中程度の圧力または低圧で、オートクレーブ中で蒸気分解することにより、高オレイン酸トリグリセリド油から直接回収され得る。高オレイン酸混合物はまた、脂肪分解酵素を使用する脂肪分解により、高オレイン酸グリセリド油から誘導され得る。蒸気分解および酵素分解の手順は、*Bailey's Industrial Oil and Fat Products* (Daniel Swern編、第2巻、第4版、John Wiley & Sons, New York (1979)、pp. 107~111) に、さらに詳細に記載されている。

【0087】本発明のポリオールエステルは、上記脂肪族ポリオールまたは脂環族ポリオールのいずれかと、天然植物油から誘導される上記脂肪族モノカルボン酸混合

物（ここで、この酸混合物は、少なくとも約72重量%のオレイン酸から構成されている）との反応により調製される。この脂肪族または脂環族ポリオールの全ての水酸基は、脂肪族モノカルボン酸混合物でエステル化されているのが一般的には好ましいので、この反応では、この水酸基のエステル化を行うのに充分な量の酸混合物が使用されなければならない。それゆえ、例えば、1当量のエチレングリコールは、少なくとも約2当量の上記脂肪族モノカルボン酸混合物と反応させられる；1当量のトリメチロールプロパンは、少なくとも約3当量の脂肪族モノカルボン酸混合物と反応させられる；1当量のジトリメチロールプロパンは、少なくとも約5当量の脂肪族モノカルボン酸混合物と反応させられる；1当量のペンタエリスリトールは、少なくとも約4当量の脂肪族モノカルボン酸混合物と反応させられるなどである。

【0088】この反応は、75℃~200℃付近の温度で、

多くの場合、約150℃付近の温度で、ブレンステッド酸触媒またはルイス酸触媒を使用して行われ得る。この反応はまた、約200℃を超える温度で、触媒なしで行われ得る。ポリオールおよびモノカルボン酸の反応によるエステル形成は、可逆工程であり、これは、水が形成されるにつれて、反応混合物から水を除去することにより、完了するまで進行するように行われ得る。このポリオールエステルが、低分子量カルボン酸エステルのエステル交換により形成され得る場合には、この反応は、水の除去により強制的に完了され得るか、またはエステル交換の結果として、低分子量アルコールまたは酸が形成され得る。このエステル化反応は、有機酸または無機酸のいずれかにより、触媒され得る。無機酸の例には、硫酸および酸性化粘土が含まれる。種々の有機酸が使用され得、これには、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、および酸性樹脂（例えば、Amberlyst 15など）が含まれる。この反応は、水あるいは低分子量アルコールまたは酸がもはや形成されないときに完了し、このような完了は、水あるいは低分子量アルコールまたは酸が、蒸留により、もはや除去され得ないときに示される。反応の完了に続いて、反応混合物の酸価の決定もまた行われ得る。一般には、この反応は、約5～約15時間またはそれ以上で完了し、多くの場合、この反応は、150℃で約5～10時間加熱後に本質的に完了する。必要ではないが、この反応は溶媒の存在下で行われ得る。溶媒の例には、芳香族炭化水素溶媒（例えば、キシレン、トルエン、ナフサ、鉱油など）が含まれる。

【0089】この反応が完了すると、その反応生成物は、攪拌しながら水酸化ナトリウムで処理することにより精製され得る。この方法は発熱的であり、その温度は、約60℃まで上昇する。次いで、この混合物を遠心分離し、その上澄み液をデカントし、生成物として回収する。次いで、この生成物を水洗し、形成された水層を捨てる。次いで、洗浄した生成物を酸性物質（例えば、酸性化粘土（例えば、SuperFiltrol、これは硫酸処理したケイソウ土である））で漂白し、そして濾過する。濾液は、所望の生成物である。

【0090】以下の実施例は、本発明のポリオールエステルの調製を例示する。

【0091】〈実施例1〉Sunyl（登録商標）80オイルから誘導されたカルボン酸混合物445.3グラム（1.58モル）、トリメチロールプロパン67グラム（0.5モル）、およびキシレン500mlの混合物を、攪拌しながら調製し、メタンスルホン酸1.28グラムを加える。この混合物を、窒素圧力の雰囲気下にて、全体で14時間加熱する。まず、最初の5.5時間、水25mlを除去しつつ、温度を約100℃で維持する。約7時間後、温度は約150℃まで上がり始め、水をさらに除去する。14時間の加熱後、減圧下にて、反応混合物からキシレンを除去する。残留物は、

暗橙褐色の液体である。この残留物を、20°のボーメ度の水酸化ナトリウム145mlで処理することにより精製する。この混合物を遠心分離し、生成物（420グラム）を、デカンテーションにより回収する。生成物を、60℃で15分間、水90mlで洗浄し、そして遠心分離する。次いで、この生成物を、90℃にて、Filtrol等級F160で処理することにより漂白し、そして真空下にて濾過する。濾液は、所望の生成物である。

【0092】〈実施例2〉Sunyl（登録商標）90オイルから得られたオレイン酸混合物1734グラム（6.15モル）およびトリメチロールプロパン268グラム（2.0モル）の混合物を、攪拌しながら調製し、メタンスルホン酸2グラムを加える。この混合物を、155℃～160℃の温度まで加熱し、反応混合物から水を除去する。約6時間で、約78mlの水を集める。さらに5時間、加熱を続ける。全体で90mlの水を集める。この反応の生成物を、20°のボーメ度の水酸化ナトリウム70mlで精製し、そして遠心分離する。その上澄み液を分離し、水洗し、その後、2.5 Torr Hg下にて90℃で、Filtrol等級105で漂白する。収量1610グラムの所望のトリエステルが得られる。これは、約92%の収率である。この生成物は、透明で淡黄色の液体であり、40℃で46.95cStおよび100℃で9.51cStの動粘度（ASTM D 2270）および194の粘度指数を有する。

【0093】〈実施例3〉トリメチロールプロパン804グラム（6モル）、および80%オレイン酸を含有するオレイン酸混合物5343.6グラム（18.94モル）の混合物を調製し、攪拌しながら、メタンスルホン酸6グラムを加える。この混合物を、窒素をバブリングさせながら、150℃まで加熱し、反応混合物から水を集めて除去する。8時間後、回収した水の量基準で、この反応は約96～97%完結している。全体で14時間、加熱を続ける。冷却後、20°のボーメ度の水酸化ナトリウム201mlを加えて、この生成物を精製する。上澄み液を除去し、水洗し、そして60℃および2mm Hgで加熱することによりストリップングする。次いで、この生成物を、2mm Hg下にて、80℃で30分間、Filtrol等級105で漂白する。この混合物を濾過する。その濾液は、約85%の収率で得られる所望の生成物である。このように調製されたトリエステルは、40℃で48.4cStおよび100℃で10.04cStの動粘度および201の粘度指数を有することに特徴がある。

【0094】〈実施例4〉ひまわり油から誘導され、オレイン酸87重量%を含有するオレイン酸混合物580グラム（2.056モル）、ペンタエリスリトール68グラム（0.5モル）、およびキシレン500mlの混合物を調製し、この混合物に、攪拌しながら、メタンスルホン酸2.74グラムを加える。次いで、反応混合物から水を除去しつつ、この混合物を、約160℃まで加熱し、この温度で維持する。3時間以内に、ほとんどの水を集め、次の3時間で、さらに水を集める。一晩放置した後、20°のボーメ

度の水酸化ナトリウム44mlを加えることにより、この混合物を精製する。この温度が60℃に達したら、この混合物を15分間攪拌する。混合物を遠心分離し、その上層を除去し、水洗し、そして60℃まで加熱し、再び遠心分離する。この水を除去し、生成物を2重量%の漂白粘土と混合し、そして真空下で45分間、80℃まで加熱することにより漂白する。この粘土の添加前に、蒸留により、残留水を除去する。次いで、この生成物および漂白粘土の混合物を濾過すると、その濾液は、所望生成物であり、40℃で60cStおよび100℃で12.24cStの動粘度(D 2270)を有することに特徴がある。このテトラエステルは、191の粘度指数を有し、77.4%の収率で得られる。

【0095】〈実施例5〉トリメチロールプロパンを、等モル量のエチレングリコールで置き換え、エチレングリコールを、エチレングリコール1モルあたり2モルのオレイン酸でエステル化したこと以外は、実施例1の一般的な手順を繰り返す。

【0096】本発明に従って、脂肪族モノカルボン酸混合物(ここで、この混合物中の酸は、少なくとも72重量%のオレイン酸を含有する)から調製したポリオールエステルは、少なくとも1種の酸化防止剤と配合するとき、著しく改良された酸化安定性を示す。72重量%未満のオレイン酸を含有するオレイン酸混合物から調製されるポリオールエステルの酸化安定性の改良は、本発明のポリオールエステルを用いて得られる改良よりも、著しく低い。

【0097】酸化防止剤

本発明のポリオールエステルと組み合わせて、広範な種類の酸化防止剤組成物が使用され得る。このポリオールエステルと組み合わせて使用され得る種々のタイプの酸化防止剤の例には、イオウ含有組成物、アルキル化芳香族アミンを包含する芳香族アミン、フェノール、油溶性遷移金属含有化合物などが包含される。さらに特定すると、本発明で有用な酸化防止剤は、フェノール性物質、芳香族アミン、フェノチアジン、ジチオホスフェート、ジチオカルバメート、スルフィド、硫化オレフィン、植物油を包含する硫化油、硫化脂肪酸またはエステル、硫化ディールスーアルダー付加物、およびトコフェロールから選択され得る。

【0098】少量の酸化防止剤は、本発明のポリオールエステルと相互作用して、非常に安定なポリオールエステルを与える。一般に、このポリオールエステルは、このポリエステルの重量を基準にして、5重量%までの1種またはそれを超える酸化防止剤で安定化され得、3重量%またはそれ未満の量の酸化防止剤または酸化防止剤の混合物は、このポリオールエステルの安定性を著しく改良するのに効果的である。

【0099】硫化されて酸化防止剤を提供し得るオイルは、天然油または合成油であり、これには、ラード油、脂肪族アルコールおよび脂肪酸または脂肪族カルボン酸

から誘導されるカルボン酸エステル(例えば、オレイン酸ミリスチルおよびオレイン酸オレイル)、ホホバ油、まっこう鯨油、合成まっこう鯨油代替物、および合成の不飽和エステルまたはグリセリドが包含される。

【0100】脂肪酸は、一般に、約8個〜約30個の炭素原子を含有する。不飽和脂肪酸は、一般に、天然由来の植物性または動物性油脂に含有される。このような酸には、パルミトレイン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、およびエルカ酸が包含される。この脂肪酸は、酸の混合物、例えば、天然由来の動物油および植物油(これには、牛脂、貯蔵脂肪、ラード油、トール油、落花生油、とうもろこし油、サフラワー油、ごま油、けし種油、大豆油、綿実油、ひまわり種油、または小麦芽(wheat germ)油が包含される)を包含し得る。トール油は、ロジン酸(主として、アビエチン酸)および不飽和脂肪酸(主として、オレイン酸およびリノール酸)の混合物である。トール油は、木材パルプの製造用の硫酸塩工程の副生成物である。

【0101】この脂肪酸エステルはまた、上記アルコールおよびポリオールのいずれかと反応させることにより、上記タイプの脂肪族オレフィン酸から調製され得る。脂肪族アルコールの例には、一価アルコール(例えば、メタノール、エタノール、1-または2-プロパノール; n-, iso-, sec-またはtert-ブチルアルコールなど); および多価アルコール(これには、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセロールなどが含まれる)が包含される。

【0102】硫化され得るオレフィン性化合物は、事実上多様である。これらの化合物は、非芳香族性の二重結合として定義される、少なくとも1個のオレフィン性二重結合; すなわち、2個の脂肪族炭素原子を連結するものを含有する。広義には、このオレフィン性二重結合は、式 $R^1 R^2 C=CR^3 R^4$ により定義され得、ここで、各 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、水素または有機基である。一般に、上式にて、水素でない R^* 基は、 $-C(R^5)_3$ 、 $-COOR^5$ 、 $-CON(R^5)_2$ 、 $-COON(R^5)_4$ 、 $-COOM$ 、 $-CN$ 、 $-X$ 、 $-YR^5$ 、または $-Ar$ で満たされ得、ここで、各 R^5 は、独立して、水素、アルキル、アルケニル、アリール、置換されたアルキル、置換されたアルケニル、または置換されたアリールである。但し、任意の2個の R^5 基は、アルキレンまたは置換アルキレンであり得、それにより、約12個までの炭素原子を有する環が形成される; M は、1当量の金属カチオン(好ましくは、第I族または第II族、例えば、ナトリウム、カリウム、バリウム、カルシウム); X はハロゲン(例えば、塩素、臭素、またはヨウ素); Y は酸素または二価のイオウ; Ar は、約12個までの炭素原子を有するアリール基または置換されたアリール基である。

【0103】 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 の任意の2個は

また、一緒になって、アルキレン基または置換されたアルキレン基を形成し得る；すなわち、このオレフィン性化合物は、脂環族であり得る。

【0104】このオレフィン性化合物は、通常、水素でない各R基が、独立して、アルキル基、アルケニル基、またはアリール基であるものである。モノオレフィン性化合物およびジオレフィン性化合物、特に前者が好ましく、特に、末端モノオレフィン性炭化水素；すなわち、R³ およびR⁴ が水素であり、そしてR¹ およびR² が、1個〜約30個の炭素原子、好ましくは、1個〜約16個の炭素原子、さらに好ましくは、1個〜約8個の炭素原子、さらに好ましくは、1個〜約4個の炭素原子を有するアルキルまたはアリール、特にアルキル（すなわち、このオレフィンが脂肪族である）である化合物が好ましい。約3個〜30個の炭素原子、特に、約3個〜16個（多くの場合、9個未満の数）の炭素原子を有するオレフィン性化合物が、特に望ましい。

【0105】イソブテン、プロピレン、およびそれらのダイマー、トリマー、およびテトラマー、ならびにそれらの混合物は、特に好ましいオレフィン性化合物である。これらの化合物のうち、イソブチレンおよびジイソブチレンは、その有用性およびそれから特にイオウ含有量の高い組成物が調製され得るために、特に望ましい。他の実施態様では、この硫化有機化合物は、硫化テルペン化合物である。本明細書および請求の範囲で用いられる用語「テルペン化合物」は、実験式C₁₀H₁₆を有する種々の異性体テルペン炭化水素（例えば、テルペンチン、松根油(pine oil)およびジペンテンに含まれるもの）、および種々の合成のおよび天然由来の酸素含有誘導体を包含することが意図されている。これらの種々の化合物の混合物は、特に、松根油およびテルペンチンのような天然生成物が用いられるとき、一般に利用される。例えば、松根油には、 α -テルピネオール、 β -テルピネオール、 α -フェンコール(fenchol)、ショウノウ、ボルネオール/イソボルネオール、フェンコン(fenchone)、エストラゴール(estragole)、ジヒドロ α -テルピネオール、アネオール、および他のモノテルペン炭化水素の混合物が包含される。特定の松根油中の種々の成分の特定の比および量は、特定の原料および精製度に依存する。松根油から誘導される一群の生成物は、Hercules Incorporatedから市販されている。Hercules Incorporatedから市販され、テルペンアルコールとして一般に知られている松根油生成物は、本発明の硫化生成物の調製に特に有用であることが分かった。松根油生成物は、alpha-Terpineol、Terpineol 318Prime、Yarmor 302、Herco 松根油、Yarmor 302W、Yarmor F、およびYarmor 60のような名称で、Hercules社から市販されている。

【0106】他の実施態様では、この硫化有機組成物は、イオウ源と少なくとも1種のディールスーアルダー付加物との反応生成物を含む少なくとも1種のイオウ含

有物質である。一般に、ディールスーアルダー付加物に対するイオウ源のモル比は、約0.75〜約4.0の範囲であり、好ましくは、約1〜約2.0の範囲であり、さらに好ましくは、約1〜約1.8の範囲である。1つの実施態様では、この付加物に対するイオウのモル比は、約0.8：1〜1.2：1である。

【0107】このディールスーアルダー付加物は、ジエン合成またはディールスーアルダー反応により調製される周知で当該技術分野で認められているクラスの化合物である。このクラスの化合物に関する先行技術の要約は、A.S. Onischenkoによるロシアのモノグラフ、*Dienovyi Sintez*, Izdatelstvo Akademii Nauk SSSR (1963)に見出される。(L. Mandelにより、A.S. Onischenko、*Diene Synthesis*, N.Y., Daniel Davey and Co., Inc., 1964として、英語に翻訳された)。このモノグラフ、およびここで引用した参考文献の内容は、本明細書中で参考として援用される。

【0108】基本的には、このジエン合成（ディールスーアルダー反応）は、少なくとも1種の共役ジエンと、少なくとも1種のエチレン性またはアセチレン性不飽和化合物との反応を伴い、後者の化合物は、ジエノフィルとして周知である。ピペリレン、イソプレン、メチルイソプレン、クロロプレン、および1,3-ブタジエンは、ディールスーアルダー付加物を調製する際に用いられる好ましいジエンのうちに入る。環状ジエンの例には、シクロペンタジエン、フルベン、1,3-シクロヘキサジエン、1,3-シクロヘプタジエン、1,3,5-シクロヘプタトリエン、シクロオクタテトラエン、および1,3,5-シクロノナトリエンがある。

【0109】好ましいクラスのジエノフィルは、ホルミル、シアノ、ニトロ、カルボキシ、カルボヒドロカルビルオキシなどのような基から選択される少なくとも1個の電子受容性基を有するものである。通常、このヒドロカルビル基および置換ヒドロカルビル基は、もし存在するなら、それぞれ、10個を超える炭素原子を含有しない。

【0110】ジエノフィルの好ましい1つのクラスは、少なくとも1種のカルボン酸エステル基が-C(=O)O-R₀により表され、ここで、R₀は、約40個までの炭素原子を有する飽和脂肪族アルコールの残基であり、-R₀が誘導される脂肪族アルコールは、上記の一価アルコールまたは多価アルコールのいずれかであり得る。好ましくは、このアルコールは、低級脂肪族アルコールであり、さらに好ましくは、メタノール、エタノール、プロパノール、またはブタノールである。

【0111】このエチレン性不飽和ジエノフィルに加えて、以下のような多くの有用なアセチレン性不飽和ジエノフィルが存在する：プロピオールアルデヒド、メチルエチニルケトン、プロピルエチニルケトン、プロペニルエチニルケトン、プロピオール酸、プロピオール酸ニトリル

(propionic nitrile)、プロピオール酸エチル、テトロノ酸(tetrolic acid)、プロパルギルアルデヒド、アセチレンジカルボン酸、アセチレンジカルボン酸のジメチルエステル、ジベンゾイルアセチレンなど。

【0112】通常、この付加物は、等モル量のジエンとジエノフィルとの反応を伴う。しかしながら、ジエノフィルが1個を超えるエチレン性結合を有するなら、それが反応混合物中に存在している場合、追加のジエンを反応させることが可能である。この反応混合物中に、硫化促進剤として有用な物質を混合することは、しばしば有利である。これらの物質は、酸性、塩基性、または中性であり得る。有用な中性物質および酸性物質には、酸性化粘土（例えば、「Super Filtrol」（硫酸処理されたケイソウ土）、p-トルエンスルホン酸、リン含有試薬（例えば、リン含有酸（例えば、ジアルキルホスホロジチオ酸）、リン含有酸エステル（例えば、リン酸トリフェニル）、硫化リン（例えば、五硫化リン））、および界面活性剤（例えば、レシチン）が包含される。

【0113】好ましい促進剤は、塩基性物質である。これらは、無機酸化物および塩（例えば、水酸化ナトリウム、酸化カルシウム、および硫化ナトリウム）であり得る。しかしながら、最も望ましい塩基性促進剤は、アンモニアおよびアミンを包含する窒素塩基である。

【0114】用いられる促進剤物質の量は、一般に、テルペンおよびオレフィン性化合物の合計重量の約0.0005～2.0%である。好ましいアンモニア触媒およびアミン触媒の場合、この合計重量のモル数あたり、約0.0005～0.5モルが好ましく、約0.001～0.1モルが特に望ましい。

【0115】促進剤、またはこの上記の1種またはそれを超える促進剤のための希釈剤のいずれかとして、水もまたこの反応混合物中に存在する。水が存在するとき、その量は、通常、このオレフィン性化合物の約1重量%～25重量%である。しかしながら、水の存在は必須ではなく、特定のタイプの反応装置が用いられるとき、実質的に無水の条件下にて、この反応を行うのが有利な場合であり得る。

【0116】上記のように、この反応混合物に促進剤が混合されるとき、この反応は低温で行われ得、その生成物は一般に淡い色であることが、一般に認められる。

【0117】本発明のイオウ含有物質のいずれかを調製するために用いられるイオウ源または試薬は、例えば、イオウ、ハロゲン化イオウ（例えば、一塩化イオウまたは二塩化イオウ）、硫化水素とイオウまたは二酸化イオウとの混合物などであり得る。イオウ、またはイオウおよび硫化水素の混合物は、しばしば好ましい。しかしながら、他の硫化試薬は、適切であれば、それらと置き換えられ得ることが理解される。全ての硫化試薬の市販原料は、通常、本発明の目的に用いられ、これらの市販製品に通常付随している不純物は、好ましくない結果を与

えることなく存在し得る。

【0118】イオウだけを使用することにより、この硫化反応が行われるとき、この反応は、約50℃～250℃の温度、通常、約150℃～約210℃の温度にて、試薬をイオウと共に単に加熱することにより行われる。硫化される物質のイオウに対する重量比は、約5：1と約15：1との間、一般に、約5：1と約10：1との間である。この硫化反応は、効率的に攪拌しつつ、一般に不活性雰囲気（例えば、窒素）にて行われる。成分または試薬のいずれかが反応温度でかなり揮発性である場合、反応容器は密封され、圧力下で維持され得る。イオウを、他の成分の混合物に少しずつ加えるのがしばしば有利である。

【0119】本発明の方法にて、イオウおよび硫化水素の混合物が使用される場合、硫化される成分1モルあたりのイオウおよび硫化水素の量は、それぞれ、通常、約0.3グラム原子～約3グラム原子、および約0.1モル～約1.5モルである。好ましい範囲は、それぞれ、約0.5グラム原子～約2.0グラム原子および約0.4モル～約1.25モルであり、最も望ましい範囲は、それぞれ、約0.8グラム原子～約1.8グラム原子および約0.4モル～約0.8モルである。この反応混合物の操作では、これらの成分は、これらの範囲を与えるレベルで導入される。半連続操作では、これらの成分は、任意の比で混合され得るが、物質収支基準では、これらの比の範囲内の量で消費されるように存在する。それゆえ、例えば、反応容器に最初にイオウだけが充填される場合、テルペンおよび／またはオレフィン性化合物および硫化水素は、所望の比が得られるような割合で、少しずつ加えられる。

【0120】この硫化反応で、イオウおよび硫化水素の混合物が使用されるとき、この硫化反応の温度範囲は、一般に約50℃～約350℃である。好ましい範囲は、約100℃～約200℃であり、約120℃～約180℃が特に適切である。この反応は、しばしば、大気圧を超える圧力（これは、自然発生圧力、すなわち、反応過程の間に自然に発生する圧力であり得、通常、そうであるが、外部から加えた圧力でもあり得る）下にて行われる。反応中に発生する正確な圧力は、系の設計および操作、反応温度、および反応物および生成物の蒸気圧のような要因に依存し、反応過程の間に変わり得る。

【0121】反応混合物は、上記成分および試薬だけからなることが一般に好ましいが、この反応はまた、使用される温度範囲内で液体である不活性溶媒（例えば、アルコール、エーテル、エステル、脂肪族炭化水素、ハロゲン化芳香族炭化水素など）の存在下にて行われ得る。反応温度が比較的高い（例えば、約200℃）とき、生成物からイオウが発生し得る。このイオウの発生は、低い反応温度（例えば、約150℃～170℃）が用いられれば避けられる。

【0122】ある場合には、活性イオウを減らすために、本明細書に記載の方法に従って得られる硫化生成物

を処理することが望ましくあり得る。用語「活性イオウ」には、銅および類似物質を着色させ得る形態のイオウが包含され、そしてイオウ活性を決定するための標準試験が利用できる。活性イオウを低減するための処理の別法として、硫化組成物を含有する潤滑剤と共に、金属不活性化剤が用いられ得る。

【0123】以下の実施例は、本発明において酸化防止剤として有用な硫化組成物に関する。

【0124】〈実施例A0-1〉反応容器に、イソプロピルアルコール780部、水752部、50重量%水酸化ナトリウム水溶液35部、硫酸処理されたケイソウ土（Engelhard Corporation, Menlo Park, New Jerseyから入手したSuper Filtrol）60部、および硫化ナトリウム239部を充填する。この混合物を攪拌し、そして77℃～80℃に加熱する。この反応温度を2時間維持する。この混合物を71℃まで冷却し、そこで、一塩化イオウ337部と、1-ドデセン733部、およびNeodene 1618（Shell Chemicalから入手したC₁₆₋₁₈ オレフィン混合物）1000部の混合物1000部とを反応させることにより調製された硫化オレフィン1000部を、この混合物に加える。この反応混合物を77℃～80℃まで加熱し、塩素含有量が最大で0.5になるまで、この温度を維持する。この反応混合物を、80℃および20ミリメートル水銀まで真空ストリップングする。残留物をケイソウ土で濾過する。その濾液は、19.0%のイオウおよび0.95の比重を有する。

【0125】〈実施例A0-2〉大豆油100部および市販のC₁₆ α-オレフィン50部の混合物を、窒素下にて175℃まで加熱し、そしてイオウ17.4部を徐々に加える。その際、発熱反応により、温度が205℃まで上がる。この混合物を、188℃～200℃で5時間加熱し、徐々に90℃まで冷却し、そして濾過して、10.13%のイオウを含有する所望生成物を得る。

【0126】〈実施例A0-3〉大豆油100部、トール油酸3.7部、および市販のC₁₅₋₁₈ α-オレフィン46.3部の混合物を、窒素下にて165℃まで加熱し、そしてイオウ17.4部を加える。この混合物の温度は、191℃まで上がる。温度を165℃～200℃で7時間維持し、次いで、90℃まで冷却して、濾過する。この生成物は10.13%のイオウを含有する。

【0127】〈実施例A0-4〉冷却器、温度計、および攪拌機を備えた反応容器に、松根油93部（0.5当量）およびイオウ48部（1.5当量）の混合物を充填する。この混合物を、窒素を吹き込みつつ約140℃まで加熱し、そしてこの温度で約28時間維持する。冷却後、添加漏斗を通して、C₁₆ α-オレフィン（Gulf Oil Chemicals Companyから、Gulftene 16の一般商品名で入手できる）111部を加え、添加が完了した後、この添加漏斗を窒素管で置き換える。反応混合物を、窒素を吹き込みつつ、170℃まで加熱し、そしてこの温度で約5時間維持する。この混合物を冷却し、そして濾過助剤で濾過する。濾液は、

19.01%（理論値19.04%）のイオウ含有量を有する所望生成物である。

【0128】〈実施例A0-5〉

(a) トルエン400グラムおよびAlCl₃ 66.7グラムを含有する混合物を、攪拌機、窒素導入管、および固体の二酸化炭素で冷却した還流冷却器を備えた2リットルフラスコに充填する。アクリル酸ブチル640グラム（5モル）およびトルエン240.8グラムを含む第二の混合物を、0.25時間かけてAlCl₃スラリーに加える。この間、温度を37℃～58℃の範囲内に維持する。その後、2.75時間かけて、スラリーにブタジエン313グラム（5.8モル）を加える。この間、この反応塊の温度を、外部冷却によって、60℃～61℃に維持する。この反応塊に、約0.33時間窒素を吹き込み、次いで、4リットルの分液漏斗に移し、そして水1100グラム中濃塩酸150グラムの溶液で洗浄する。その後、生成物を、各洗浄に水1000mlを用いて、さらに2回の水洗にかける。次いで、洗浄した反応生成物を蒸留し、未反応のアクリル酸ブチルおよびトルエンを除去する。この第一の蒸留段階の残留物を、9～10ミリメートル水銀の圧力でさらに蒸留する。その際、105℃～115℃の温度で、所望の付加物785グラムを収集する。

【0129】(b) (a)で調製したブタジエン-アクリル酸ブチルのディールス-アルダー付加物（4550グラム、25モル）、およびイオウ華1600グラム（50モル）を、攪拌機、還流冷却器、および窒素導入管を備えた12リットルフラスコに充填する。反応混合物を、150℃～155℃の範囲の温度で7時間加熱する。この間、1時間あたり約0.5標準立方フィート（SCFH）の速度で、そこに窒素を通す。加熱後、塊を室温まで冷却し、そして濾過する。イオウ含有生成物が濾液である。

【0130】酸化防止剤はまた、アルキル化芳香族アミンであり得る。アルキル化芳香族アミンには、下式（II）により表わされる化合物が包含される：

【0131】

【化22】

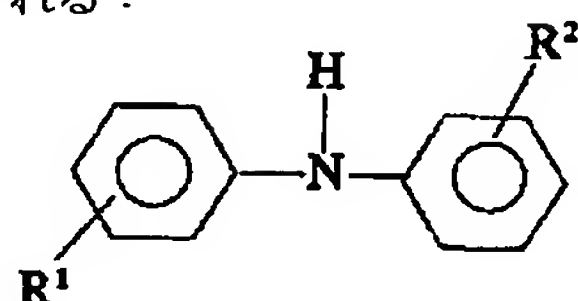


(III)

【0132】ここで、Ar¹およびAr²は、独立して、単核または多核の置換または未置換の芳香族基であり；そしてRは、水素、ハロゲン、OH、NH₂、SH、NO₂、または1個～約50個の炭素原子を有するヒドロカルビル基である。Ar¹およびAr²は、上記芳香族基のいずれかであり得る。Ar¹および／またはAr²が、置換された芳香族基のとき、Ar¹および／またはAr²上の置換基の数は、独立して、Ar¹および／またはAr²上で置換に利用できる位置の数までの範囲である。これらの置換基は、独立して、ハロゲン（例えば、塩素、臭素など）、OH、NH₂、SH、NO₂、または1個～約50個の炭素原子を有するヒドロカル

ビル基からなる群より選択される。

【0133】好ましい実施態様では、この芳香族アミンは、下式 (IV) により表わされる：



(IV)

【0135】ここで、R¹およびR²は、独立して、水素、または1個～約50個の炭素原子を有するヒドロカルビル基、好ましくは、約4個～約20個の炭素原子を有するヒドロカルビル基である。芳香族アミンの例には、p,p - ジオクチルジフェニルアミン；オクチルフェニル-β-ナフチルアミン；オクチルフェニル-α-ナフチルアミン；フェニル-α-ナフチルアミン；フェニル-β-ナフチルアミン；p-オクチルフェニル-α-ナフチルアミン、および4-オクチルフェニル-1-オクチル-β-ナフチルアミン、ならびにジ（ノニルフェニル）アミンが包含され、ジ（ノニルフェニル）アミンが好ましい。

【0136】米国特許第2,558,285号；同第3,601,632号；同第3,368,975号；および同第3,505,225号は、本発明で有用なジアリールアミンを開示している。これらの特許は、本明細書中で参考として援用される。

【0137】本発明で用いられる酸化防止剤は、数タイ

【0134】

【化23】

プのフェノール性化合物の1種またはそれ以上を含有し得る。これらのフェノール性化合物は、金属を含有しないフェノール性化合物であり得る。

【0138】1つの実施態様では、本発明の酸化防止剤には、少なくとも1種の、金属を含有しないヒンダードフェノールが挙げられる。該ヒンダードフェノールのアルキレンカップリング誘導体もまた、用いられ得る。ヒンダードフェノールは、（明細書および請求の範囲では、）立体障害のある水酸基を含有するものとして定義され、これらには、水酸基が互いにo-位またはp-位にあるジヒドロキシアリール化合物の誘導体が包含される。

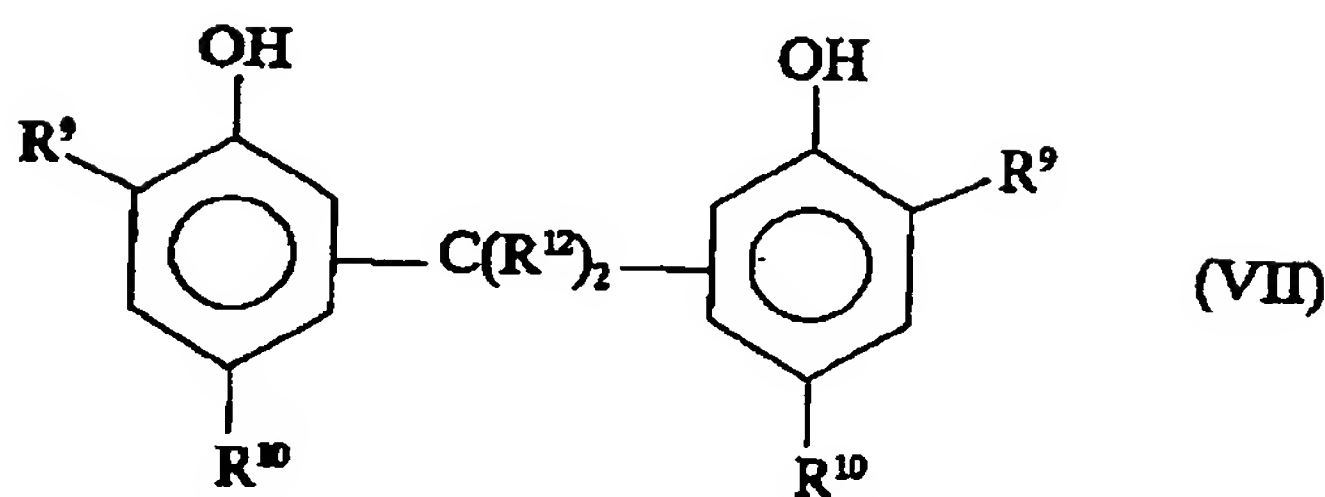
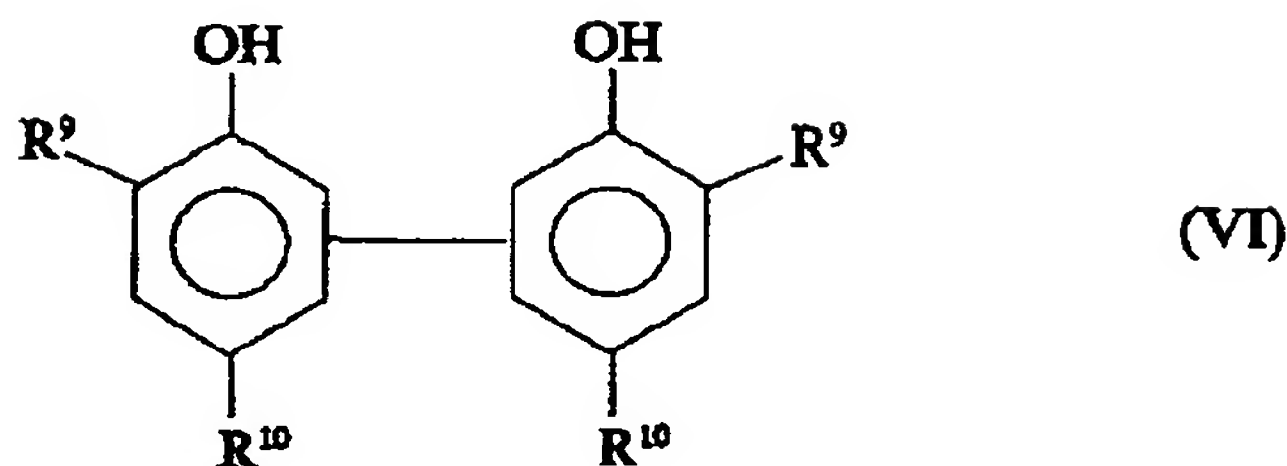
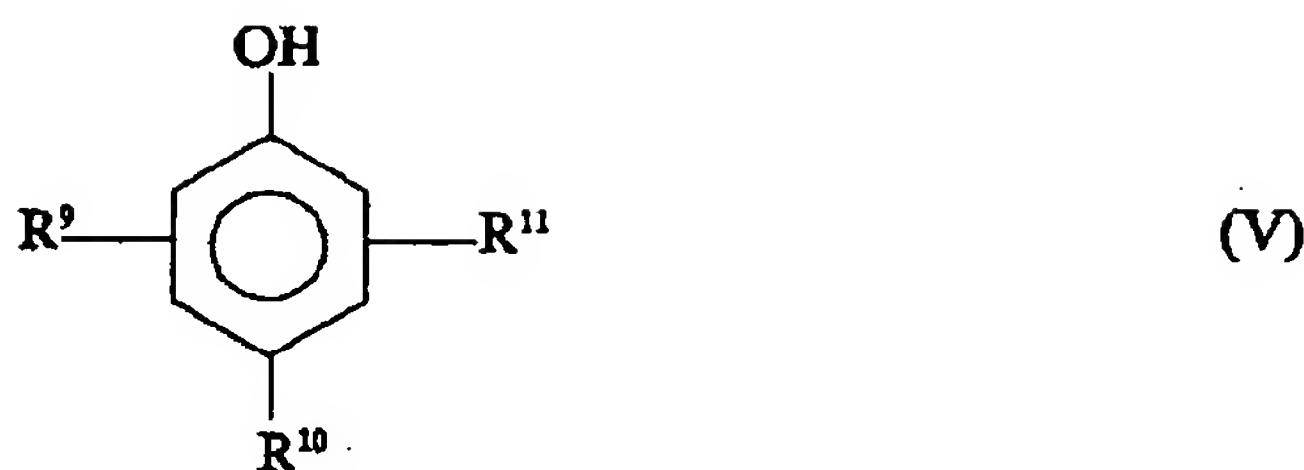
【0139】この金属を含有しないヒンダードフェノールは、下式 (V) ～ (VII) により表わされ得る：

【0140】

【化24】

33

34



【0141】ここで、各 R^9 は、独立して、1個～約9個の炭素原子を含有するアルキル基であり、各 R^{10} は、水素またはアルキル基またはアルコキシ基であり、 R^{11} は、水素、または1個～約9個の炭素原子を含有するアルキル基であり、そして各 R^{12} は、独立して、水素またはメチル基である。好ましい1つの実施態様では、このフェノールは、式(V)により特徴づけられ、ここで、 R^{10} は、水素であり、そして R^9 および R^{11} は、1個～約6個の炭素原子を含有するアルキル基である。他の実施態様では、 R^{10} は、約3個～約50個の炭素原子、好ましくは、約6個～約20個の炭素原子、さらに好ましくは、約6個～約12個の炭素原子を含有するアルキル基である。このような基の例には、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル、ドデシル、トリプロペニル、テトラプロペニルなどが包含される。 R^9 基、 R^{10} 基、および R^{11} 基の例には、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、ヘプチル、オクチル、およびノニルが包含される。好ましくは、各 R^9 および R^{11} は、第三級基（例えば、第三ブチル、第三アミルなど）である。

【0142】式(V)により表わされるタイプのフェノール性化合物は、種々の方法により調製され得、1つの実施態様では、このようなフェノールは、まず、パラ置

換アルキルフェノールを調製し、その後、所望どおりに、2-位および/または6-位で、このパラ置換フェノールをアルキル化することにより、段階的な方法で調製される。式(VI)および式(VII)により表わされるタイプのカップリングしたフェノールを調製するのが望ましい場合、第二段階のアルキル化は、水酸基に対してオルトの位置の1個だけがアルキル化される条件下で行われる。式(V)で表わされるタイプの有用なフェノール性物質の例には、以下が包含される：2-*t*-ブチル-4-ヘプチルフェノール；2-*t*-ブチル-4-オクチルフェノール；2-*t*-ブチル-4-ドデシルフェノール；2,6-ジ-*t*-ブチル-4-ブチルフェノール；2,6-ジ-*t*-ブチル-4-ヘプチルフェノール；2,6-ジ-*t*-ブチル-4-ドデシルフェノール；2-メチル-6-*t*-ブチル-4-ヘプチルフェノール；2,4-ジメチル-6-*t*-ブチルフェノール；2,6-*t*-ブチル-4-エチルフェノール；4-*t*-ブチルカテコール；2,4-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール；2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール；および2-メチル-6-ジ-*t*-ブチル-4-ドデシルフェノール。これらのタイプのヒンダードフェノールは、純粋化合物または混合物として、種々の供給源から市販されている。例えば、Isonox（登録商標）103は、最低99%の2,6-ジ-*t*-ブチルフェノールであり、そしてIsonox（登録商標）133

は、最低75%の2,6-ジ-t-ブチルフェノールである。Iso
nox (登録商標) 製品は、Schnectady International Ch
emical Division、Schnectady、New Yorkから入手でき
る。

【0143】式(VI)で表わされるタイプのオルトカッ
プリングフェノールの例には、以下が包含される：2,2
-ビス(6-t-ブチル-4-ヘプチルフェノール)；2,2-ビ
ス(6-t-ブチル-4-オクチルフェノール)；2,6-ビス
(1-メチルシクロヘキシル)-4-メチルフェノール；お
よび2,2-ビス(6-t-ブチル-4-ドデシルフェノール)。

【0144】式(VII)で表わされるタイプのアルキレ
ンカップリングフェノール性化合物は、フェノール性化
合物とアルデヒド(例えば、ホルムアルデヒド、アセト
アルデヒドなど)またはケトン(例えば、アセトン)と
の反応により、 R^1 が水素である、式(V)で表わされ
るフェノールから調製され得る。フェノール性化合物と
アルデヒドおよびケトンとをカップリングする方法は、
当該分野で周知であり、この方法を本明細書で詳細に記
載する必要はない。この方法を例示するために、 R^1 が
水素である式(V)で表わされるフェノール性化合物
は、希釈剤(例えば、トルエンまたはキシレン)中に
て、塩基と共に加熱され、次いで、この混合物は、アル
デヒドまたはケトンと接触させられる。この間、この混
合物を還流状態まで加熱し、そして反応の進行につれ
て、水が除去される。式(VII)で表わされるタイプの
フェノール性化合物の例には、以下が包含される：2,2
-メチレン-ビス(6-t-ブチル-4-ヘプチルフェノ
ール)；2,2-メチレン-ビス(6-t-ブチル-4-オクチルフ
ェノール)；2,2-メチレン-ビス-(4-ドデシル-6-t-ブ
チルフェノール)；2,2-メチレン-ビス-(4-オクチル-
6-t-ブチルフェノール)；2,2-メチレン-ビス-(4-オ
クチルフェノール)；2,2-メチレン-ビス-(4-ドデシ
ルフェノール)；2,2-メチレン-ビス-(4-ヘプチルフ
ェノール)；2,2-メチレン-ビス(6-t-ブチル-4-ドデ
シルフェノール)；2,2-メチレン-ビス(6-t-ブチル-4
-テトラプロペニルフェノール)；および2,2-メチレン
-ビス(6-t-ブチル-4-ブチルフェノール)。

【0145】このアルキレンカップリングフェノール
は、フェノール(2当量)と、1当量のアルデヒドまた
はケトンとを反応させることにより得られ得る。低分子
量アルデヒドが好ましく、有用なアルデヒドの特に好ま
しい例には、ホルムアルデヒド、それらの可逆ポリマー
(例えば、パラホルムアルデヒド)、トリオキサン、ア
セトアルデヒドなどが包含される。本明細書および請求
の範囲で用いられるように、用語「ホルムアルデヒド」
は、このような可逆ポリマーを含むと考えられる。この
アルキレンカップリングフェノールは、フェノールまた
は置換されたアルキルフェノールから誘導され得、置換
されたアルキルフェノールが好ましい。このフェノール
は、アルデヒドとの反応に利用できるオルト位またはパ

ラ位を有していなければならない。

【0146】1つの実施態様では、このフェノールは、
立体障害のある水酸基を生じ得るかまたは生じ得ない1
個またはそれを超えるアルキル基を含有する。このアル
キレンカップリングフェノールの形成に使用され得るヒ
ンダードフェノールの例には、以下が包含される：2,4-
ジメチルフェノール；2,4-ジ-t-ブチルフェノール、2,6
-ジ-t-ブチルフェノール；4-オクチル-6-t-ブチルフェ
ノールなど。

【0147】好ましい1つの実施態様では、このアルキ
レンカップリングフェノールがそこから調製されるフェ
ノールは、上記のように、パラ位が少なくとも6個の炭
素原子を含有する脂肪族基で置換されたフェノールであ
る。一般に、このアルキル基は、6個~12個の炭素原子
を含有する。好ましいアルキル基は、エチレン、プロピ
レン、1-ブテン、およびイソブテンのポリマー、好まし
くは、プロピレンテトラマーまたはトリマーから誘導さ
れる。

【0148】フェノールと、アルデヒド、そのポリマ
ー、またはケトンとの間の反応は、通常、室温と約150
℃との間、好ましくは、約50℃~125℃で行われる。こ
の反応は、好ましくは、酸性物質または塩基性物質(例
えば、塩酸、酢酸、水酸化アンモニウム、水酸化ナトリ
ウム、または水酸化カリウム)の存在下で行われる。用
いられる試薬の相対量は重要ではないが、一般に、ホル
ムアルデヒドまたは他のアルデヒド1当量あたり、約0.
3モル~約2.0モルのフェノールを用いるのが好都合であ
る。

【0149】以下の実施例は、式(V)および式(VI
I)で表わされるタイプのフェノール性化合物の調製を
例示する。

【0150】〈実施例A0-6〉反応容器に、4-テトラプロ
ペニルフェノール3192部(12モル)を充填する。このフ
ェノールを30分間で80℃まで加熱し、この容器に、93%
硫酸溶液21部(0.2モル)を加える。この混合物を85℃
まで加熱し、そして6時間かけてイソブチレン1344部
(24モル)を加える。この温度を85℃から91℃の間で維
持する。イソブチレンの導入後、この反応系に、85℃で
30分間、1時間あたり2標準立方フィートで窒素を吹き
込む。水酸化カルシウム(6部、0.08モル)を水12部と
共に、この反応容器に加える。この混合物を、窒素下
にて1.5時間、130℃まで加熱する。この反応系を、130℃
および20ミリメートル水銀で30分間、真空ストリッピ
ングする。残留物を90℃まで冷却し、そしてケイソウ土で
濾過して、所望生成物を得る。この所望生成物は、0.90
1の比重を有し、ヒドロキシルパーセント(グリニャー
ル法)は4.25(理論値4.49)に等しい。

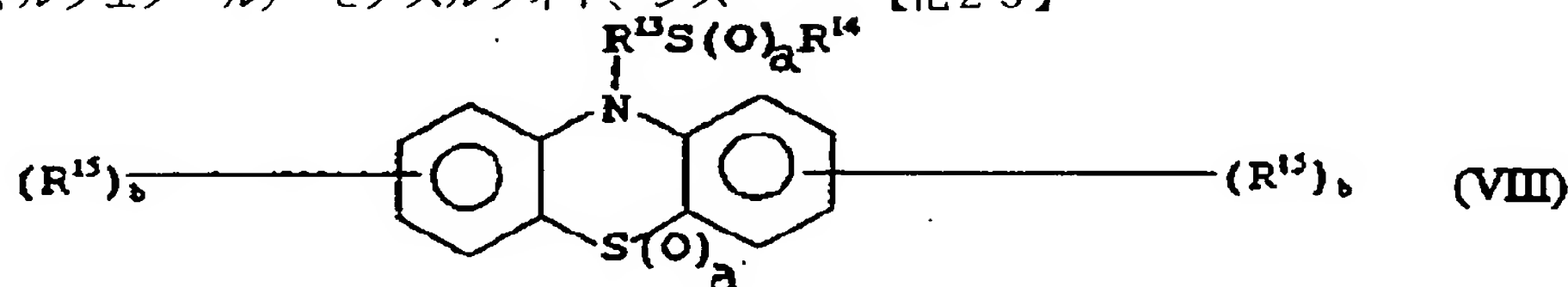
【0151】〈実施例A0-7〉反応容器に、4-テトラプロ
ペニルフェノール798部(3モル)を充填する。このフ
ェノールを95℃~100℃まで加熱し、そこで、この容器

に、93%硫酸溶液5部を加える。この容器に、100℃で1.7時間かけて、イソブチレン168部(3モル)を加える。イソブチレンの導入後、この反応系に、100℃で半時間、1時間あたり2標準立方フィートで窒素を吹き込む。反応容器に、上記フェノール890部(2.98モル)を加え、そして34℃~40℃まで加熱する。この容器に、37%ホルムアルデヒド水溶液(137グラム、1.7モル)を加える。この混合物を、水を除去しつつ、135℃まで加熱する。105℃~110℃で1.5SCFHにて、窒素の吹き込みを開始する。この反応系を、窒素下にて3時間、120℃に維持する。この反応系を83℃まで冷却し、そこで、この容器に、50%水酸化ナトリウム水溶液4部(0.05モル)を加える。この反応系を、窒素下にて135℃まで加熱する。この反応系を、10分間、135℃および20ミリメートル水銀まで真空ストリップングする。この反応系を、95℃まで冷却し、その残留物をケイソウ土で濾過する。生成物は、5.47(理論値5.5)のヒドロキシルパーセント(グリニャール法)および682(理論値667)の分子量(蒸気相浸透圧法)を有する。

【0152】〈実施例A0-8〉4-テトラプロペニルフェノールを等量のトリプロピレンフェノールで置き換えたこと以外は、実施例A0-6の一般的な手順を繰り返す。この方法で得られる置換フェノールは、5.94%の水酸基を含有する。

【0153】他の実施態様では、本発明で用いられる酸化防止剤は、金属を含有しない(すなわち、無灰の)アルキルフェノールスルフィドであり得る。このスルフィドがそこから調製されるアルキルフェノールは、上述の式(V)(ここで、 R^{11} は水素である)で表わされるタイプのフェノールを包含し得る。例えば、アルキルフェノールスルフィドに転化され得るアルキルフェノールには、2-*t*-ブチル-4-ヘプチルフェノール; 2-*t*-ブチル-4-オクチルフェノール; および2-*t*-ブチル-4-ドデシルフェノールが包含される。

【0154】用語「アルキルフェノールスルフィド」は、ジ-(アルキルフェノール)-モノスルフィド、ジス



【0159】ここで、 R^{14} は、高級アルキル基、またはアルケニル基、アリール基、アルカリール基、またはアラルキル基、およびそれらの混合物からなる群より選択され; R^{13} は、アルキレン基、アルケニレン基、またはアラルキレン基、またはそれらの混合物であり;各 R^{15} は、独立して、アルキル、アルケニル、アリール、アルカリール、アリールアルキル、ハロゲン、ヒドロキシル、アルコキシ、アルキルチオ、アリールチオ、または

ルフィド、ポリスルフィド、およびアルキルフェノールと一塩化イオウ、二塩化イオウ、または元素イオウとの反応により得られる他の生成物を包含することを意味する。1モルのフェノールは、約0.5モル~1.5モルまたはそれを超えるイオウ化合物と反応させられる。例えば、アルキルフェノールスルフィドは、1モルのアルキルフェノールと、0.5モル~2.0モルの二塩化イオウとを混合することにより容易に得られる。この反応混合物は、通常、約100℃で約2時間~5時間維持される。その後、得られたスルフィドを乾燥し濾過する。元素イオウを用いる場合、約150℃~250℃またはそれより高い温度が、典型的に用いられる。窒素下または類似の不活性ガス下にて乾燥操作を行うこともまた望ましい。

【0155】適切な塩基性アルキルフェノールスルフィドは、例えば、米国特許第3,372,116号;同第3,410,798号;および同第4,021,419号に開示され、それらの内容は、本明細書中で参考として援用される。

【0156】米国特許第4,021,419号に記載されているイオウ含有フェノール性組成物は、置換フェノールをイオウまたはハロゲン化イオウで硫化し、その後、この硫化フェノールとホルムアルデヒドまたはそれらの可逆ポリマーとを反応させることにより得られる。あるいは、この置換フェノールは、まずホルムアルデヒドと反応させられ、その後、イオウまたはハロゲン化イオウと反応させられて、所望のアルキルフェノールスルフィドを生成し得る。米国特許第4,021,419号の開示内容は、このような化合物、およびこのような化合物の調製方法の開示について、本明細書中で参考として援用される。以下に記載されるタイプの合成油は、本発明で使用する塩を調製する際に用いられる鉱油または天然油と置き換えて用いられる。

【0157】他の実施態様では、この酸化防止剤は、フェノチアジン、置換フェノチアジン、または下式(VII)で表わされるような誘導体であり得る:

【0158】

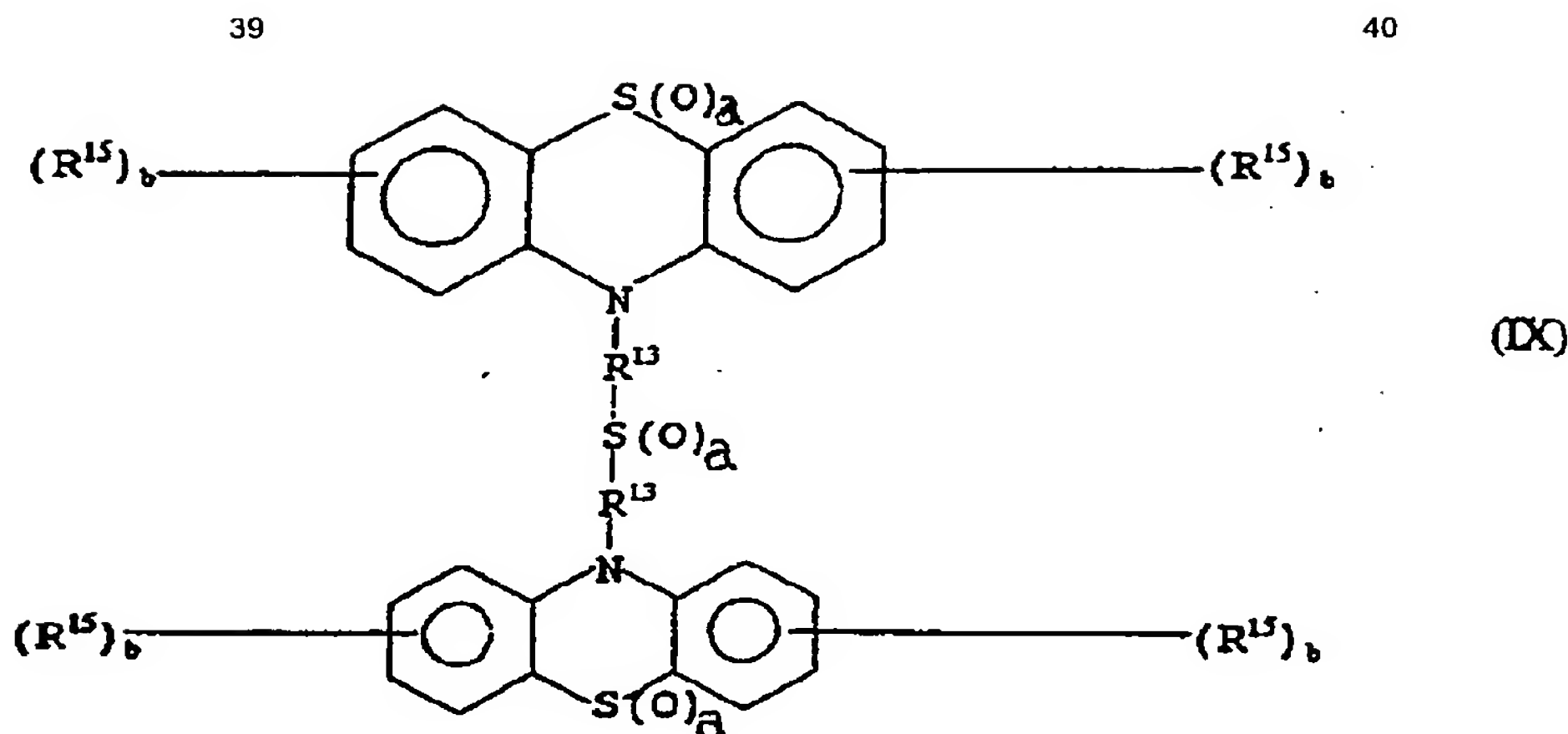
【化25】

縮合した芳香環、またはそれらの混合物であり;各 a は、独立して、0、1、または2であり、そして各 b は、独立して、0またはそれより大きい。

【0160】他の実施態様では、このフェノチアジン誘導体は、下式(IX)で表わされ得る:

【0161】

【化26】



【0162】ここで、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 a 、および b は、式 (VIII) に関して定義した通りである。

【0163】上記フェノチアジン誘導体、およびそれらの調製方法は、米国特許第4,785,095号に記載され、この特許の開示は、このような方法および化合物の教示について、本明細書中で参考として援用される。1つの実施態様では、ジアルキルジフェニルアミンは、高温（例えば、145℃～205℃の範囲）にて、反応を完結させるのに十分な時間、イオウで処理される。ヨウ素のような触媒は、イオウ架橋を確立するために使用され得る。

【0164】フェノチアジンおよびその種々の誘導体は、フリーなNH基を含有するフェノチアジン化合物を、式 $R^{14}SR^{13}OH$ （ここで、 R^{14} および R^{13} は、式 (VIII) に関して定義されている）のチオアルコールと接触させることにより、式 (VIII) の化合物に転化され得る。このチオアルコールは、塩基性条件下にて、メルカプタン $R^{14}SH$ とアルキレンオキシドとの反応により得られ得る。あるいは、このチオアルコールは、遊離ラジカル条件下にて、末端オレフィンとメルカプトエタノールとを反応させることにより得られ得る。このチオアルコールとフェノチアジン化合物との間の反応は、一般に、不活性溶媒（例えば、トルエン、ベンゼンなど）の存在下にて行われる。フェノチアジン1000部あたり約1部～約50部の触媒量の強酸触媒（例えば、硫酸またはパラトルエンスルホン酸）が好ましい。この反応は、一般に、形成される水を除去しつつ、還流温度で行われる。好都合には、この反応温度は、80℃と170℃の間で維持され得る。

【0165】式 (VIII) および式 (IX)（ここで、 a は1または2である）で表わされるタイプの化合物、すなわち、スルホンまたはスルホキシドを調製するのが望ましいとき、上記チオアルコールとの反応により調製される誘導体は、不活性ガスの雰囲気下にて、氷酢酸またはエタノールのような溶媒中で、過酸化水素のような酸化剤を用いて酸化される。好都合には、約20℃～約150℃で部分酸化が起こる。以下の実施例は、本発明の組成物中にて、非フェノール性酸化防止剤として使用され得るフェノチアジンの調製を例示する。

【0166】〈実施例A0-9〉 1モルのフェノチアジン

を、トルエン300 mlと共に、1リットルの丸底フラスコに入れる。この反応器において窒素雰囲気を維持する。フェノチアジンおよびトルエンの混合物に、硫酸触媒0.05モルを加える。次いで、この混合物を還流温度まで加熱し、およそ90分間にわたって、*n*-ドデシルチオエタノール1.1モルを滴下する。反応過程にて水が形成されるにつれて、水を連続的に除去する。

【0167】この反応混合物を、実質的にさらに水が発生しなくなるまで、還流下にて連続的に攪拌する。次いで、この反応混合物を90℃まで冷却する。この硫酸触媒を、水酸化ナトリウムで中和する。次いで、この溶媒を110℃で2 kPaの真空下にて除去する。この残留物を濾過すると、95%収率の所望生成物が得られる。

【0168】他の実施態様では、酸化防止剤は、遷移金属含有組成物である。この遷移金属含有の酸化防止剤は油溶性である。この組成物は、一般に、チタン、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、および亜鉛（好ましくは、マンガン、銅、および亜鉛、さらに好ましくは、銅）から選択される少なくとも1種の遷移金属を含有する。これらの金属は、硝酸塩、亜硝酸塩、ハロゲン化物、オキシハロゲン化物、カルボン酸塩、ホウ酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩、炭酸塩、および酸化物の形状であり得る。この遷移金属含有組成物は、一般に、金属-有機化合物錯体の形状である。この有機化合物には、カルボン酸およびエステル、モノチオリン酸およびジチオリン酸、ジチオカルバミン酸、および分散剤が包含される。一般に、この遷移金属含有組成物は、その組成物を油溶性とするために、少なくとも約5個の炭素原子を含む。

【0169】1つの実施態様では、この有機化合物はカルボン酸である。このカルボン酸は、1個～約10個のカルボキシル基、および2個～約75個の炭素原子、好ましくは、2個～約30個の炭素原子、さらに好ましくは、2個～約24個の炭素原子を含有するモノカルボン酸またはポリカルボン酸であり得る。モノカルボン酸の例には、2-エチルヘキサン酸、オクタン酸、デカン酸、オレイン酸、リノール酸、ステアリン酸、およびグルコン酸が包含される。ポリカルボン酸の例には、コハク酸、マロン

酸、シトラコン酸、およびこれらの酸の置換された型が包含される。このカルボン酸は、上記ヒドロカルビル置換カルボキシアシル化剤の1種であり得る。

【0170】他の実施態様では、この有機化合物は、モノチオカルバミン酸またはジチオカルバミン酸である。モノチオカルバミン酸またはジチオカルバミン酸は、二硫化炭素またはカーボンオキシスルフィドと、第一アミンまたは第二アミンとを反応させることにより、調製される。これらのアミンは、上記アミンのいずれかであり得る。

【0171】他の実施態様では、この有機化合物は、上記のフェノールまたは芳香族アミンのいずれか、または性能添加剤の記述にて以下でさらに詳細に記載する分散剤のいずれかであり得る。好ましい実施態様では、この遷移金属含有組成物は、低級カルボン酸-遷移金属-分散剤の錯体である。低級アルキルカルボン酸は、1個〜約7個の炭素原子を含有し、それには、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、2-エチルヘキサン酸、安息香酸、およびサリチル酸が包含される。分散剤は、上記分散剤のいずれかであり得、好ましくは、この分散剤は、窒素含有のカルボン酸分散剤である。この遷移金属錯体は、約25℃から、この反応混合物の分解温度までの温度、通常、約25℃から約100℃までの温度で、遷移金属の低級カルボン酸塩と分散剤とを配合することにより調製される。キシレン、トルエン、ナフサ、または鉱油のような溶媒が用いられ得る。

【0172】〈実施例A0-10〉二酢酸銅一水和物50部、100ニュートラル鉱油283部、キシレン250ミリリットル、およびアシル化窒素中間体507部を、160℃で32時間加熱することにより金属錯体を得る。ここで、このアシル化窒素中間体は、ポリブテン置換無水コハク酸（これは、数平均分子量が1000であり、そして塩素含有量が4.3%である塩素化ポリブテンと、20モル%過剰の無水マレイン酸との反応により調製される）4,392部と、トリエチレンテトラミン3重量部およびジエチレントリアミン1重量部のアルキレンアミンポリアミン混合物540部と、100ニュートラル鉱油3240部とを、130℃〜240℃で3.5時間反応させることにより調製される。この反応系を、110℃および5ミリメートル水銀まで真空ストリッピングする。この反応系をケイソウ土で濾過して、59重量%のオイル、0.3重量%の銅、および1.2重量%の窒素を有する濾液を得る。

【0173】1つの実施態様では、この酸化防止剤は、リン含有酸(phosphorous acid)またはその無水物と、1個〜約30個の炭素原子または約3個〜約12個の炭素原子を含むアルコールとを反応させることにより調製されるリン含有酸エステルである。このリン含有酸またはその無水物は、一般に、無機リン含有試薬（例えば、五酸化リン）、または五硫化リンを包含する硫化リンである。有用なリン含有酸エステルの例には、リン酸またはその

無水物とクレゾールとを反応させることにより調製されるリン酸エステルが包含される。これらのリン含有酸エステルの例には、トリクレシルホスフェートがある。

【0174】他の実施態様では、この酸化防止剤は、チオリン含有酸エステルまたはそれらの塩である。このチオリン含有酸エステルは、硫化リンと上記のようなアルコールとを反応させることにより、調製され得る。

【0175】他の実施態様では、この酸化防止剤は、ジヒドロカルビルジチオリン酸またはジヒドロカルビルホスホロジチオ酸である。一般に、各ヒドロカルビル基は、独立して、約3個〜約30個の炭素原子、または約3個から約12個までの炭素原子を含む。

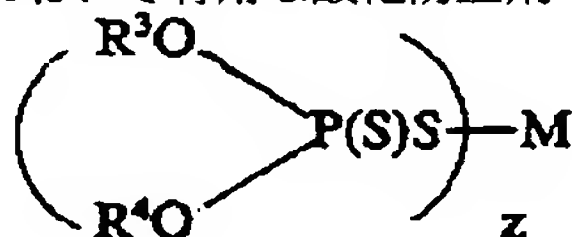
【0176】このジチオリン酸は、エポキシドまたは多価アルコール（例えば、グリコール）と反応させられ得る。この反応生成物は、単独で使用され得るか、またはリン含有酸、その無水物、または低級エステルとさらに反応させられ得る。エポキシドは、一般に、脂肪族エポキシドまたはスチレンオキシドである。有用なエポキシドの例には、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブテンオキシドなどが包含される。このジチオリン酸、グリコール、エポキシド、無機リン含有試薬、およびそれらを反応させる方法は、米国特許第3,197,405号および同第3,544,465号に記載され、その内容は、それらの開示に関して、本明細書で参考として援用される。

【0177】有用なリン含有酸エステルには、五酸化リンと、ヒドロキシプロピル0,0-ジ（4-メチル-2-ペンチル）ホスホロジチオエート（25℃で、ジ（4-メチル-2-ペンチル）ホスホロジチオ酸と1.3モルのプロピレンオキシドとを反応させることにより調製される）か、または0,0-ジ（イソプロピル）ホスホロジチオエート（50℃で、ジイソプロピルホスホロジチオ酸とプロピレンオキシドとを反応させることにより調製される）とを反応させることにより調製されるものが包含される。

【0178】リン含有酸エステルは、アミンまたは金属塩基と反応させられ、アミン塩または金属塩を形成し得る。このリン含有酸エステルのアミン塩は、アンモニア、またはアミン（モノアミンおよびポリアミンを包含する）から形成され得る。有用なアミンには、米国特許第4,234,435号の第21欄4行目〜第27欄50行目に開示されているアミンが包含され、これらの節は、本明細書中で参考として援用される。第三脂肪族第一アミンは、特に有用である。有用なアミン塩には、市販の脂肪族第一アミン（191の平均分子量を有し、その脂肪族基は、11個〜14個の炭素原子を含む第三アルキル基の混合物である）と、リン含有酸エステルとの反応生成物がある。このリン含有酸エステルは、五酸化リンと、ヒドロキシプロピル0,0-ジ（4-メチル-2-ペンチル）ホスホロジチオエート（25℃で、ジ（4-メチル-2-ペンチル）ホスホロジチオ酸と1.3モルのプロピレンオキシドとを反応させることにより調製される）または0,0-ジ（イソプロピ

ル) ホスホロジチオエート (これは、50℃で、ジイソプロピルホスホロジチオ酸とプロピレンオキシドとを反応させることにより調製される) との反応から調製される。

【0179】本発明の組成物において有用な酸化防止剤



【0181】ここで、R³およびR⁴は、それぞれ独立して、2個〜約24個の炭素原子、好ましくは、3個〜約12個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基、Mは金属、そしてzは、Mの原子価に等しい整数である。

【0182】このジチオホスフェート中のヒドロカルビル基R³およびR⁴は、アルキル基、シクロアルキル基、アラキル基、またはアルカリール基であり得る。アルキル基の例には、イソプロピル基、イソブチル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、種々のアミル基、n-ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、ジイソブチル基、イソオクチル基、ノニル基、ベヘニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基などが挙げられる。低級アルキルフェニル基の例には、ブチルフェニル、アミルフェニル、ヘプチルフェニルなどが挙げられる。シクロアルキル基は、同様に有用であり、これらには、主として、シクロヘキシル基および低級アルキル-シクロヘキシル基が挙げられる。多くの置換炭化水素基もまた用いられ得、例えば、クロロペンチル、ジクロロフェニルおよびジクロロデシルがある。

【0183】本発明で有用な金属塩がそこから調製されるホスホロジチオ酸は、周知である。ジヒドロカルビルホスホロジチオ酸およびそれらの金属塩、およびこのような酸および塩の調製方法の例は、例えば、米国特許第4,263,150号；同第4,289,635号；同第4,308,154号；および同第4,417,990号に見出される。これらの特許は、このような開示に関して、本明細書中で参考として援用される。

【0184】このホスホロジチオ酸は、五硫化リンとアルコールまたはフェノールまたはアルコール混合物とを反応させることにより調製される。この反応は、五硫化リン1モルあたり、4モルのアルコールまたはフェノールを含み、そして約50℃〜約200℃の温度範囲内で行われ得る。それゆえ、0,0-ジ-n-ヘキシルホスホロジチオ酸の調製は、五硫化リンと、4モルのn-ヘキシルアルコールとを、約100℃の温度で約2時間反応させることを包含する。硫化水素が遊離され、その残留物は定義の酸である。この酸の金属塩の調製は、金属酸化物との反応により行われ得る。反応を起こすには、これら2種の反応物を単に混合し加熱するだけで充分である。得られた生成物は、本発明の目的上、十分に純粋である。

【0185】本発明で有用なジヒドロカルビルジチオリ

は、下式(X)により特徴づけられる少なくとも1種のジヒドロカルビルジチオリン酸金属であり得る：

【0180】

【化27】

(X)

ン酸の金属塩には、第I族金属、第II族金属、アルミニウム、鉛、スズ、モリブデン、マンガン、コバルト、およびニッケルを含む塩が包含される。第I族および第II族（これらは、第Ia族、第Ib族、第IIa族、および第IIb族を含む）は、Merck Index、第11版（1989年）の元素の周期表において定義されている。第II族金属、アルミニウム、スズ、鉄、コバルト、鉛、モリブデン、マンガン、ニッケル、および銅は、好ましい金属のうちに入る。亜鉛および銅は、特に有用な金属である。1つの実施態様では、この潤滑組成物は、ジヒドロカルビルジチオリン酸亜鉛およびジヒドロカルビルジチオリン酸銅を含有する。この酸と反応し得る金属化合物の例には、酸化リチウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、酸化銀、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、水酸化亜鉛、水酸化ストロンチウム、酸化カドミウム、水酸化カドミウム、酸化バリウム、酸化アルミニウム、炭酸鉄、水酸化銅、酸化銅、水酸化鉛、酪酸スズ、水酸化コバルト、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、酸化亜鉛などが包含される。

【0186】ある場合には、特定の成分（例えば、少量の酢酸金属または酢酸）を、金属反応物と併せて組み込むことにより、反応が促進され、改良された生成物が得られる。例えば、必要量の酸化亜鉛と組み合わせて、約5%までの酢酸亜鉛を使用することにより、ホスホロジチオ酸亜鉛の形成が促進される。

【0187】1つの好ましい実施態様では、このアルキル基R³およびR⁴は、第二アルコール（例えば、イソプロピルアルコール、第二ブチルアルコール、2-ペンタノール、2-メチル-4-ペンタノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノールなど）から誘導される。

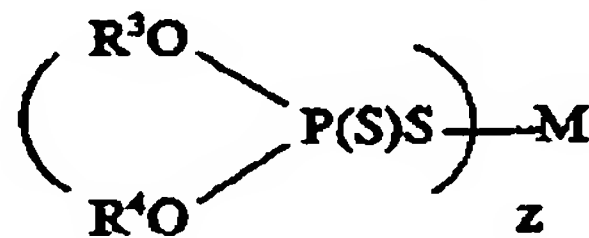
【0188】特に有用なホスホロジチオ酸金属は、五硫化リンとアルコール混合物との反応により順に調製されるホスホロジチオ酸から調製され得る。さらに、このような混合物の使用により、それだけでは油溶性のホスホロジチオ酸またはそれらの塩を生じ得ない安価なアルコールの使用が可能となる。それゆえ、イソプロピルアルコールおよびヘキシルアルコールの混合物は、非常に効果的な油溶性のホスホロジチオ酸金属を生成するために用いられ得る。同じ理由のために、ホスホロジチオ酸の混合物は、より安価な油溶性塩を形成するために、これ

らの金属化合物と反応させられ得る。

【0189】このアルコール混合物は、種々の第一アルコールの混合物、種々の第二アルコールの混合物、または第一アルコールおよび第二アルコールの混合物であり得る。有用な混合物の例には、以下が包含される：n-ブタノールおよびn-オクタノール；n-ペンタノールおよび2-エチル-1-ヘキサノール；イソブタノールおよびn-ヘキサノール；イソブタノールおよびイソアミルアルコール；イソプロパノールおよび2-メチル-4-ペンタノール；イソプロパノールおよびsec-ブチルアルコール；イソプロパノールおよびイソオクチルアルコールなど。特に有用なアルコール混合物は、少なくとも約20モルパーセントのイソプロピルアルコール、好ましい実施態様では、少なくとも40モルパーセントのイソプロピルアルコールを含有する第二アルコールの混合物である。

【0190】一般に、本発明のオイル組成物は、この全オイル組成物の重量を基準にして、種々の量（例えば、約0.01重量%～約2重量%、さらに一般的には、約0.01重量%～約1重量%）の、1種またはそれ以上の上記ジチオリン酸金属を含有する。このジチオリン酸金属は、

【表2】
ホスホロジチオ酸金属



実施例	R ³	R ⁴	M	z
A0-12	(イソプロピル+イソオクチル) (60:40) 。		Zn	2
A0-13	n-ノニル	n-ノニル	Ba	2
A0-14	シクロヘキシル	シクロヘキシル	Zn	2
A0-15	イソブチル	イソブチル	Zn	2
A0-16	ヘキシル	ヘキシル	Ca	2
A0-17	n-デシル	n-デシル	Zn	2
A0-18	4-メチル-2-ペンチル	4-メチル-2-ペンチル	Cu	2
A0-19	(n-ブチル+ドデシル) (1:1) 。		Zn	2
A0-20	(イソプロピル+イソオクチル) (1:1) 。		Ba	2
A0-21	(イソプロピル+4-メチル-2-ペンチル) (40:60) 。		Cu	2
A0-22	(イソプロピル+イソアミル) (65:35) 。		Zn	2
A0-23	(イソプロピル+sec-ブチル) (40:60) 。		Zn	2

【0195】本発明の組成物での使用が考慮される他のクラスのホスホロジチオ酸塩添加剤には、上記ホスホロジチオ酸金属とエポキシドとの付加物が包含される。こ

本発明の潤滑油組成物に添加され、このオイル組成物の耐摩耗特性および酸化防止特性を改善する。

【0191】以下の実施例は、ホスホロジチオ酸金属の調製を例示する。

【0192】〈実施例A0-11〉6モルの4-メチル-2-ペンタノールおよび4モルのイソプロピルアルコールを含有するアルコール混合物と、五硫化リンとを反応させることにより、ホスホロジチオ酸を調製する。次いで、このホスホロジチオ酸を、酸化亜鉛のオイルスラリーと反応させる。このスラリー中の酸化亜鉛の量は、ホスホロジチオ酸を完全に中和するのに必要な理論量の約1.08倍である。この方法で得られるホスホロジチオ酸亜鉛のオイル溶液（オイル10%）は、リン9.5%、イオウ20.0%、および亜鉛10.5%を含有する。

【0193】本発明の潤滑油で有用なホスホロジチオ酸金属のさらに特定の例を、以下の表2に挙げる。これらのホスホロジチオ酸金属は、実施例A0-11の一般的な手順により調製される。

【0194】

【表2】

ホスホロジチオ酸金属

のような付加物を調製する際に有用なホスホロジチオ酸金属は、大抵の場合、ホスホロジチオ酸亜鉛である。エポキシドは、アルキレンオキシドまたはアリールアルキ

レンオキシドであり得る。これらのアリールアルキレンオキシドは、スチレンオキシド、p-エチルスチレンオキシド、 α -メチルスチレンオキシド、3- β -ナフチル-1,1,3-ブチレンオキシド、m-ドデシルスチレンオキシド、およびp-クロロスチレンオキシドにより例示される。これらのアルキレンオキシドには、主として、アルキレン基が8個またはそれ未満の炭素原子を含有する低級アルキレンオキシドが包含される。このような低級アルキレンオキシドの例には、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-ブテンオキシド、トリメチレンオキシド、テトラメチレンオキシド、ブタジエンモノエポキシド、1,2-ヘキセンオキシド、およびエピクロロヒドリンがある。本発明において有用な他のエポキシドには、例えば、9,10-エポキシステアリン酸ブチル、エポキシ化された大豆油、エポキシ化された桐油、およびスチレンとブタジエンとのエポキシ化されたコポリマーが挙げられる。

【0196】この付加物は、ホスホロジチオ酸金属とエポキシドとを単に混合することにより得られ得る。この反応は、通常、発熱的であり、約0℃～約300℃の広い温度限界内で行われ得る。この反応は発熱的なので、反応温度をうまく制御するために、一方の反応物（通常、エポキシド）を、少量ずつ、他の反応物に添加することにより、反応が最もうまく行われる。この反応は、溶媒（例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、鉱油、ナフサ、またはn-ヘキセン）中で行われ得る。

【0197】この付加物の化学構造は未知である。本発明の目的上、1モルのホスホロジチオ酸塩と、約0.25モルから5モル（通常、約0.75モルまで、または約0.5モルまで）の低級アルキレンオキシド（特に、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシド）との反応により得られる付加物は、特に有用であることが見出され、従って、好ましい。

【0198】このような付加物の調製は、さらに詳細に以下の実施例により例示される。

【0199】〈実施例A0-24〉反応器に、2365部（3.33モル）のイソプロピル-イソオクチルホスホロジチオ酸亜鉛（ここで、イソオクチルに対するイソプロピルのモル比は、（1：0.7）である）を充填し、そして室温で攪拌しながら、プロピレンオキシド38.6部（0.67モル）を加える。24℃～31℃の発熱が伴う。この混合物を、80℃～90℃まで加熱し、80～90℃で3時間維持し、次いで、7mm Hgで101℃まで真空ストリップングする。この残留物を濾過助剤を用いて濾過する。その濾液は、イオウ17.1%、亜鉛8.17%およびリン7.44%を含有する所望の塩のオイル溶液（オイル11.8%）である。

【0200】本発明の潤滑組成物において有用であるとして考慮される、他のクラスのホスホロジチオ酸塩酸化防止剤は、(a)上記で定義された少なくとも1種のホスホロジチオ酸と、(b)少なくとも1種の脂肪族カルボン

酸または脂環族カルボン酸との混合金属塩を含有する。このカルボン酸は、通常、1個～約3個のカルボキシ基、好ましくは、1個のカルボキシ基を含有するモノカルボン酸またはポリカルボン酸であり得る。このカルボン酸は、約2個～約40個の炭素原子、好ましくは、約2個～約20個の炭素原子、有利には、約5個～約20個の炭素原子を含有し得る。このカルボン酸は、上記カルボン酸のいずれかであり得る。好ましいカルボン酸は、式 $R^5C(=O)OH$ を有するものである。ここで、 R^5 は、好ましくは、アセチレン性不飽和を含有しない脂肪族または脂環族の炭化水素ベースの基である。適切な酸には、酪酸、吉草酸、ヘキサノ酸、オクタノ酸、ノナン酸、デカン酸、ドデカン酸、オクタデカン酸、およびイコサン酸、ならびにオレフィン酸（例えば、オレイン酸、リノール酸、およびリノレン酸、ならびにリノール酸ダイマー）が包含される。たいていの場合、 R^5 は、飽和脂肪族基、そして特に、分枝したアルキル基（例えば、イソプロピル基または3-ヘプチル基）である。ポリカルボン酸の例には、コハク酸、アルキル-およびアルケニルコハク酸、アジピン酸、セバシン酸、およびクエン酸がある。

【0201】ホスホロジチオ酸の金属塩とカルボン酸の金属塩とを、所望の比で単に配合することにより、混合金属塩が調製され得る。カルボン酸塩に対するホスホロジチオ酸塩の当量比は、約0.5：1～約400：1の間である。好ましくは、この比は、約0.5：1と約200：1の間である。有利には、この比は、約0.5：1～約100：1、好ましくは、約0.5：1～約50：1、さらに好ましくは、約0.5：1～約20：1であり得る。さらに、この比は、約0.5：1～約4.5：1、好ましくは、約2.5：1～約4.25：1であり得る。この目的のために、ホスホロジチオ酸の当量は、その分子量を、その中の-P(S)SH基の数で割った値であり、カルボン酸の当量は、その分子量を、その中のカルボキシ基の数で割った値である。

【0202】本発明において有用な混合金属塩を調製するための第二の好ましい方法は、酸の混合物を所望の比で調製し、そしてこの酸混合物を、上記金属化合物の1種と反応させることである。この調製方法が用いられる場合、存在する酸の当量数に関して、過剰の金属を含有する塩を調製することが、しばしば可能である；それゆえ、酸1当量あたり、2当量程度の金属、特に、約1.5当量までの金属を含有する混合金属塩が調製され得る。この目的のための金属の当量は、その原子重量をその原子価で割った値である。

【0203】本発明において有用な混合金属塩を調製するために、上記方法の変法もまた用いられ得る。例えば、いずれかの酸の金属塩は、他の酸と配合され、得られた配合物は、別の金属塩基と反応させられ得る。

【0204】この混合金属塩が調製される温度は、一般に、約30℃と約150℃の間、好ましくは、約125℃までである。この混合塩が、酸の混合物と金属塩基との中和に

より調製される場合、約50℃を超える温度、特に、約75℃を超える温度を使用するのが好ましい。実質的に不活性で通常液状の有機希釈剤（例えば、ナフサ、ベンゼン、キシレン、鉱油など）の存在下でこの反応を行うのがしばしば有利である。この希釈剤が鉱油であるか、または鉱油と物理的または化学的に類似している場合、しばしば、潤滑剤または機能流体の添加剤としてこの混合金属塩を用いる前に、それを除去する必要はない。

【0205】米国特許第4,308,154号および同第4,417,990号は、これらの混合金属塩の調製方法を記載し、そしてこのような混合塩の多くの例を開示している。これらの特許の開示内容は、本明細書中で参考として援用される。

【0206】混合金属塩の調製を、以下の実施例により例示する。

【0207】〈実施例A0-25〉酸化亜鉛67部（1.63当量）および鉱油48部の混合物を室温で攪拌し、そしてジ-（2-エチルヘキシル）ホスホロジチオ酸401部（1当量）および2-エチルヘキサン酸36部（0.25当量）の混合物を、10分間かけて加える。この添加中に、温度は40℃まで上がる。添加が完了したとき、この温度を、3時間で80℃まで上げる。次いで、この混合物を、100℃で真空ストリッピングして、鉱油中の91%溶液として、所望の混合金属塩を得る。

【0208】他の酸化防止剤には、チオカルバミン酸金属（例えば、ジオクチルジチオカルバミン酸亜鉛、またはジヘプチルフェニルジチオカルバミン酸バリウム）；ジチオカルバミン酸エステル（例えば、アミン（例えば、ブチルアミン）、二硫化炭素、および1種またはそれを超える上記の不飽和アミド、エステル、酸またはエーテル（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸またはフマル酸、それらのエステルまたは塩、およびアクリルアミド）の反応生成物）；およびジチオカルバメート（例えば、アルキレンカップリングジチオカルバメート（これには、メチレンまたはフェニレンがカップリングしたビス（ブチルジチオカルバメート）が包含される）、およびビス-（s-アルキルジチオカルバモイル）ジスルフィド（これは、公知であり、イオウがカップリングしたチオカルバメートと呼ばれる））が包含される。

【0209】本発明の組成物において有用な酸化防止剤はまた、トコフェロールであり得る。トコフェロールは、クロマン化合物に属する一群であり、種々のトコフェロールは公知であり、Merck Index、第11版（1989年）に記載されている。そこで記載のトコフェロールには、 α -トコフェロール、 β -トコフェロール、 δ -トコフェロール、 γ -トコフェロール、 ω -トコフェロール、 ϵ -トコフェロールなどが包含される。本発明では、合成トコフェロール化合物を用いることもまた可能である。この合成トコフェロール化合物は、典型的に

は、その環構造をアルキル化して、合成的にクロマン化合物を形成することにより得られる。合成トコフェロールと天然トコフェロールとの間の主要な相違は、天然トコフェロールが、かなりの程度の光学回転を有することにある。合成トコフェロールは、その形成に起因して、右旋形および左旋形の両方が平衡している。それゆえ、合成トコフェロールは、光学回転を示さない。トコフェロールの混合物もまた、本発明の組成物において、酸化防止剤として用いられ得る。

【0210】他の性能添加剤

本発明の組成物、特に、本発明の潤滑油、機能流体、グリース、および水性組成物は、他の性能添加剤（例えば、清浄剤、分散剤、金属不活性化剤、耐摩耗剤、極圧剤、粘度指数改良剤、流動点降下剤、発泡防止剤、抗乳化剤、摩擦調整剤、および腐食防止剤）を含有し得る。上記酸化防止剤のいくつかはまた、耐摩耗剤、極圧剤、または腐食防止剤として機能するが、補助の耐摩耗剤、極圧剤、および腐食防止剤は、しばしば、本発明の組成物において望ましい。

【0211】本発明の組成物に含有され得る金属不活性化剤は、一般に、トリアゾール含有化合物であり、さらに特定すると、ベンゾトリアゾールおよび置換ベンゾトリアゾールである。

【0212】広範な種類の芳香族トリアゾールは公知であり、それらの多くは、それらの調製方法と共に、「Benzotriazole: A Novel Synthetic Auxiliary」(Katritsky, Rachwal and Hitchings, *Tetrahedron*, 27巻, 16/17号, pp. 2683-2732, 1991 (Pergamon Press pl c.)) に、詳細に記載されている。

【0213】このトリアゾールは、潤滑油中でのこの物質の溶解性が、組成物の調製、保存、および使用を容易にするのに充分であるように、置換ベンゾトリアゾールであるのが好ましい。それゆえ、このトリアゾールは、ヒドロカルビル置換基を含有するのが好ましい。この置換の位置は重要ではない。1つの実施態様では、この置換はベンゼン環上である。この場合、1個～4個のヒドロカルビル置換基が存在し得るが、最も一般的には、単一のヒドロカルビル置換基が存在する。このヒドロカルビル置換基は、アルキル置換基、アリール置換基、またはアラルキル置換基であるのが好ましく、最も一般的には、この置換基はアルキル基である。アルキル基には、メチル基から長鎖のアルキル基まで（例えば、アルキルオリゴマーまたはポリマー）が包含され、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、ヘキシル基、およびオクチル基、ノルマル基および分枝基の両方、ならびに、それより長い炭素鎖（例えば、 C_{18} を包含する $C_{12} \sim C_{24}$ であって、これらは、飽和また不飽和であり得る）が包含される。適切な芳香族トリアゾールの例には、ベンゾトリアゾール、アルキル置換ベンゾトリアゾール（例えば、トリルトリアゾール、エチルベンゾトリアゾール、

ヘキシルベンゾトリアゾール、オクチルベンゾトリアゾールなど)、およびアルキルアリアル置換またはアリアルアルキル置換ベンゾトリアゾール、および置換ベンゾトリアゾールがあり、ここでその置換基は、ヒドロキシ、アルコキシ、ハロ(特に、クロロ)、ニトロ、カルボキシ、およびカルボキシアルコキシであり得る。好ましくは、このトリアゾールは、ベンゾトリアゾール、またはアルキル基が1個〜約20個の炭素原子、好ましくは、1個〜約8個の炭素原子を含有するアルキルベンゾトリアゾールである。ベンゾトリアゾールおよびトリルトリアゾールが特に好ましい。

【0214】他の実施態様では、このトリアゾール基の少なくとも1個の窒素原子上に、置換基が存在する。1つのこのようなタイプの置換には、塩(好ましくは、ベンゾトリアゾールアニオンおよび第四アンモニウムカチオンの塩)の形成がある。このような塩に、さらに炭化水素溶解性を与えるためには、この第四アンモニウムカチオンは、少なくとも1個の上記ヒドロカルビル基(好ましくは、少なくとも6個の炭素原子を有する少なくとも1個のアルキル基)を含有するアミンから誘導されるのが好ましい。ジ-2-エチルヘキシルアミンは、このようなカチオンを形成するのに適切なアミンである。

【0215】あるいは、このトリアゾールの窒素原子のうちの1つにおける置換は、ベンゾトリアゾールと、アルデヒドおよび第一アミンまたは第二アミンまたはアルコールとを反応させることにより行われ得る。このような置換トリアゾールの多くの例は、上記Katritzkyの参考文献に開示されている。

【0216】本実施態様を調製するのに用いられるアルデヒドは、1個〜約12個またはそれを超える炭素原子を含有するアルキル、アリアル、アルキルアリアル、またはアリアルアルキルアルデヒドであり得る。これには、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド、および2-エチルヘキサナールが含まれる。このトリアゾールに炭化水素溶解性を与えるために、このアルデヒド部分それ自体を用いるのが望ましい場合、このアルデヒドは、適切な多数の炭素原子(例えば、少なくとも4個、または好ましくは、少なくとも約6個の炭素原子)を有するように選択されるべきである。しかしながら、この第一アミンまたは第二アミンまたはアルコール反応物は、この分子に、炭化水素溶解性の大部分を与えることも可能である。その場合、好都合には、低分子量アルデヒドが使用され得る。ホルムアルデヒドおよびパラホルムアルデヒドが好ましい。

【0217】このタイプのトリアゾール誘導体を調製する際に用いられるアミンは、1種またはそれを超えるモノアミンまたはポリアミンであり得る。これらのモノアミンおよびポリアミンは、第一アミン、または好ましくは第二アミンであり得る。(所望の生成物が、共有結合構造でなく第四塩構造である場合には、第三アミンもま

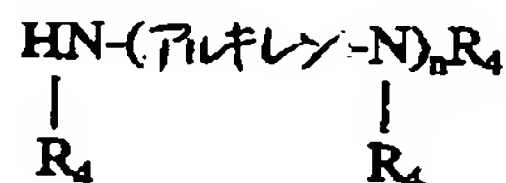
た使用され得ると考えられる)。

【0218】このモノアミンは、一般に、1個〜約24個の炭素原子を含有する。1個〜約12個の炭素原子が好ましく、1個〜約6個の炭素原子がさらに好ましい。本発明において有用なモノアミンの例には、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、オクチルアミン、およびドデシルアミンが含まれる。第二アミンの例には、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、メチルブチルアミン、エチルヘキシルアミンなどが含まれる。これらのポリアミンは、脂肪族、脂環族、複素環式、または芳香族であり得る。これらのポリアミンの例には、アルキレンポリアミンおよび複素環式ポリアミンが含まれる。

【0219】アルキレンポリアミンは、下式により表わされる:

【0220】

【化28】



【0221】ここで、nは、約1と約10との間の平均値、好ましくは、約2と約7の間の平均値を有し、この「アルキレン」基は、1個〜約10個の炭素原子、好ましくは、約2個〜約6個の炭素原子を有する。R₄は、独立して、水素またはヒドロカルビル基であるが、好ましくは、約30個までの炭素原子を有する脂肪族基またはヒドロキシ置換脂肪族基である。

【0222】このようなアルキレンポリアミンには、メチレンポリアミン、エチレンポリアミン、ブチレンポリアミン、プロピレンポリアミン、ペンチレンポリアミンなどが含まれる。より高級な同族体および関連する複素環式アミン(例えば、ピペラジンおよびN-アミノアルキル置換ピペラジン)もまた含まれる。このようなポリアミンの特定の例には、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン(DETA)、トリエチレンテトラミン(TETA)、トリス-(2-アミノエチル)アミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、トリプロピレントラミン、テトラエチレンペンタミン(TEPA)、ヘキサエチレンヘプタミン、ペンタエチレンヘキサミンなどがある。

【0223】2種またはそれを超える上記アルキレンアミンの縮合により得られる、より高級な同族体は、2種またはそれを超える上記ポリアミンの混合物と同様に、有用である。

【0224】エチレンポリアミン(例えば、上記のものの一部)は有用である。このようなポリアミンは、「Diamine and Higher Amines, Aliphatic」の表題で、Kirk Othmerの「Encyclopedia of Chemical Technology」

(第4版、第8巻、74-108頁、Wiley Interscience Publishers, New York (1993))に詳細に記載されてい

る。このようなポリアミンは、最も好都合には、二塩化エチレンとアンモニアとの反応により、またはエチレンイミンと開環試薬（例えば、水、アンモニアなど）との反応により調製される。このような反応の結果、環状縮合生成物（例えば、ピペラジン）を包含するポリアルキレンポリアミンの複雑な混合物が生成する。エチレンポリアミン混合物は有用である。

【0225】このアミンはまた、複素環式ポリアミンであり得る。複素環式ポリアミンのうちには、アジリジン、アゼチジン、アゾリジン(azolidine)、テトラ-およびジヒドロピリジン、ピロール、インドール、ピペリジン、イミダゾール、ジ-およびテトラヒドロイミダゾール、ピペラジン、イソインドール、プリン、モルホリン、チオモルホリン、N-アミノアルキルモルホリン、N-アミノアルキルチオモルホリン、N-アミノアルキルピペラジン、N,N-ジアミノアルキルピペラジン、アゼピン、アゾシン、アゾニン、アゼシン、および上記化合物のそれぞれのテトラ-、ジ-およびパーヒドロ誘導体、およびこれらの複素環式アミンの2種またはそれを超える混合物がある。好ましい複素環式アミンは、複素環中に窒素、酸素、および/またはイオウだけを含む飽和の5員環および6員環の複素環式アミンであり、特に、ピペリジン、ピペラジン、チオモルホリン、モルホリン、ピロリジンなどがある。ピペリジン、アミノアルキル置換ピペリジン、ピペラジン、アミノアルキル置換ピペラジン、モルホリン、アミノアルキル置換モルホリン、ピロリジン、およびアミノアルキル置換ピロリジンが特に好ましい。通常、このアミノアルキル置換基は、ヘテロ環の一部を形成する窒素原子上で置換されている。このような複素環式アミンの特定の例には、N-アミノプロピルモルホリン、N-アミノエチルピペラジン、およびN,N-ジアミノエチルピペラジンが包含される。

【0226】他の有用なタイプのポリアミン混合物は、上記ポリアミン混合物のストリッピングにより、しばしば「ポリアミンボトム」と呼ばれる残留物として残されるものである。一般に、アルキレンポリアミンボトムは、約200℃未満で沸騰する物質を、2重量%未満、通常は1重量%未満で含有するものとして特徴づけられ得る。Dow Chemical Company(Freeport, Texas)から得られるこのようなエチレンポリアミンボトムの典型的な試料（これは、「E-100」と命名されている）は、15.6℃で1.0168の比重、33.15重量%の窒素、および40℃で121センチストークスの粘度を有する。このような試料のガスクロマトグラフィー分析では、これが、約0.93重量%の「軽端(Light End)」(DETAである可能性が高い)、0.72重量%のTETA、21.74重量%のテトラエチレンペンタミン、および76.61重量%以上のペンタエチレンヘキサミンを含有する。これらのアルキレンポリアミンボトムには、環状の縮合生成物（例えば、ピペラジン）、およびジエチレントリアミンやトリエチレンテ

ラミンなどのより高級な同族体が包含される。

【0227】他の有用なポリアミンは、少なくとも1種のヒドロキシ化合物と、少なくとも1個の第一アミノ基または第二アミノ基を含有する少なくとも1種のポリアミン反応物との間の縮合反応生成物である。このヒドロキシ化合物は、好ましくは、多価アルコールであり、2個〜約10個の水酸基、好ましくは、2個〜約6個の水酸基、さらに好ましくは、2個〜約4個の水酸基を含有し、そして40個までの脂肪族炭素原子、好ましくは、2個〜約30個の脂肪族炭素原子、さらに好ましくは、2個〜約10個の脂肪族炭素原子を含む。この多価アルコールには、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセロール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ソルビトール、アラビトール、マンニトール、スクロース、フルクトース、グルコース、シクロヘキサジオール、エリスリトール、およびペンタエリスリトールが包含される。好ましくは、このヒドロキシアミン化合物は、多価アミンであり、これには、アルキレンオキシドと反応した任意の上記モノアミンが包含される。多価アミンの例には、トリ-(ヒドロキシプロピル)アミン、トリス-(ヒドロキシメチル)アミノメタン、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール、N,N,N,N-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、およびN,N,N,N-テトラキス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、好ましくは、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン(THAM)が包含される。

【0228】適切なポリアミン反応物には、トリエチレントトラミン(TETA)、テトラエチレンペンタミン(TEPA)、ペンタエチレンヘキサミン(PEHA)、およびポリアミン混合物（例えば、上記「アミンボトム」）が包含される。

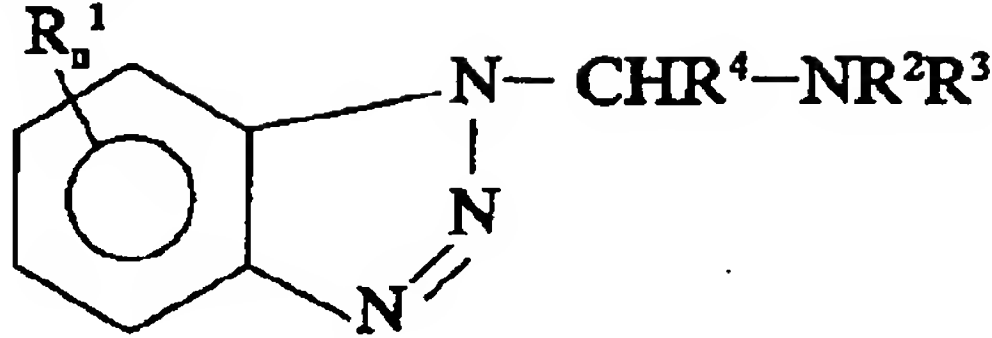
【0229】同様に、トリアゾールおよびアルデヒドとの反応生成物を形成するには、アミンに代えて、アルコールが用いられ得る。適切なアルコールには、直鎖アルコールおよび分枝鎖アルコールが包含され、アルキル炭素鎖、および芳香環またはヘテロ原子（例えば、酸素または窒素）を含む炭素鎖が包含され得る。好ましいアルコールは、3個から、または特に約4個から約24個までの炭素原子を含むアルコールであり、これには、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール（例えば、4-メチル-2-ペンタノール）、オクチルアルコール（例えば、2-エチルヘキサノール）、およびデシルアルコールが含まれる。6個またはそれを超える炭素原子を含むアルコールの使用は、このような物質が、置換トリアゾールに優れた油溶性を与えるので、特に好ましい。第一アルコールは、最も反応性が高く、それゆえ、このような生成物の調製に最も適切である。第二アルコールおよび第三アルコールは、比較的反応性が低いと考えられている。

【0230】好ましいトリアゾールは、下式により表わ

される：

【0231】

【化29】



【0232】この式において、R¹はヒドロカルビル基であり、そしてnは0～4である。ただし、nが1より大きい場合、このようなヒドロカルビル基の全てが同一である必要はない。最も好ましくは、nは1であり、そしてR¹はメチルである。

【0233】上記式において、R²およびR³は、水素またはアルキルである。ただし、R²およびR³の両方が水素であることはない。すなわち、このNR²R³基は、第一または第二アミン残基を表わすが、アンモニアではない。好ましい実施態様では、R²およびR³は、共に2-エチルヘキシルであり、すなわち、このアミンは、ジ-2-エチルヘキシルアミンである。

【0234】上記式において、R⁴は、水素原子、または1個～約6個の炭素原子を有するアルキル基である。このCHR⁴基は、以下に記載する縮合方法による好ましい物質の調製の際に使用され得るアルデヒド残基に相当する。このアルデヒドは、ホルムアルデヒドまたはそれに等価な形状であるのが好ましく、この場合、このCHR⁴基はCH₂である。

【0235】上記付加物は、適切な不活性溶媒および必要に応じて水中で、トリアゾールおよびアミンを混合し、そして混合物を氷浴で冷却することにより調製される。このアルデヒドは、好都合には、水溶液として、冷却混合物に、一滴ずつ加えられる。トリアゾール：アルデヒド：アミンのモル比は、一般に、1:1:1である。一般に、僅かに化学量論的に過剰な（通常、約10%～20%過剰）アルデヒドおよびアミンを使用するのが好ましい。この反応は、特にこのアルデヒドがホルムアルデヒドまたはパラホルムアルデヒドであるとき、非常に熱力学的に好ましく、室温またはそれ未満の温度で行われ得る。しかしながら、反応水を除去するために、約100℃またはそれより高い温度までの加熱が望ましい。

【0236】トリアゾール、アルデヒド、およびアミンの付加物は市販されている。例えば、トリルトリアゾール：ホルムアルデヒド：ジ-2-エチルヘキシルアミンの付加物（1:1:1のモル比）は、Irgamet 39（Ciba-Geigy Corporation）の名称で市販されている。

【0237】清浄剤は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、または遷移金属と、スルホン酸、カルボン酸（これには、ヒドロカルビル置換カルボキシアシル化剤、フェノール、または有機リン含有酸が包含される）との油溶

性の中性塩および塩基性塩（すなわち、オーバーベース化塩）により例示される。このヒドロカルビル置換カルボキシアシル化剤には、ポリアルケン（例えば、ポリブテン）から誘導されるヒドロカルビル基を有する試薬が包含される。これらのポリアルケンには、1種またはそれ以上の上記のオレフィンから誘導されるホモポリマーおよびインターポリマーが挙げられる。このポリアルケンは、一般に、約8個から約300個までの炭素原子、または約30個から約200個までの炭素原子、または約35個から100個までの炭素原子を含むとして特徴づけられる。1つの実施態様では、このポリアルケンは、約500～約5000、または約800～約2500のMn（数平均分子量）により特徴づけられる。他の実施態様では、Mnは、約500～約1200または約1300との間で変わる。他の実施態様では、このヒドロカルビル基は、少なくとも約1300から約5000までのMn、および約1.5～約4、好ましくは、約1.8～約3.6、または約2.5～約3.2のMw/Mnを有するポリアルケンから誘導される。

【0238】リン含有酸には、ポリアルケンをリン化剤（例えば、五硫化リン）で処理することにより調製されるものが包含される。最も一般的に用いられる金属には、ナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウム、およびマグネシウムがある。用語「塩基性塩」は、金属が有機酸基よりも化学量論的に多い量で存在する金属塩を示すのに用いられる。このオーバーベース化塩およびホウ酸塩化オーバーベース化塩は、当業者に公知の方法により調製される。オーバーベース化塩、それらの塩の製造方法、およびそれらを製造するための成分を記載している特許には、米国特許第2,501,731号；同第2,616,911号；同第2,777,874号；同第3,384,585号；同第3,320,162号；同第3,488,284号；および同第3,629,109号が包含される。これらの特許の開示は、本明細書中で参考として援用される。

【0239】本発明の組成物はまた、分散剤を含有し得る。この分散剤は、当該分野で公知である。以下は、例示である。

【0240】(1)「カルボン酸分散剤」は、少なくとも約12個の炭素原子、好ましくは、少なくとも約34個の炭素原子、さらに好ましくは、少なくとも約54個の炭素原子を含むカルボン酸（またはそれらの誘導体）と、窒素含有化合物（例えば、アミン）、有機ヒドロキシ化合物（例えば、フェノールおよびアルコール）、および/または塩基性無機物質との反応生成物である。これらの反応生成物には、カルボキシアシル化剤のイミド、アミド、およびエステル反応生成物が挙げられる。このカルボン酸分散剤は、一般に、1種またはそれを超える上記ヒドロカルビル置換カルボキシアシル化剤と、アミンまたはヒドロキシ含有化合物（例えば、アルコール）とを反応させることにより調製される。これらの物質の例には、スクシンイミド分散剤およびカルボン酸エステル分

散剤が包含される。これらの「カルボン酸分散剤」の例は、英国特許第1,306,529号および以下を含む多くの米国特許に記載されている：第3,219,666号；第3,316,177号；第3,340,281号；第3,351,552号；第3,381,022号；第3,433,744号；第3,444,170号；第3,467,668号；第3,501,405号；第3,542,680号；第3,576,743号；第3,632,511号；第4,234,435号；および再発行特許第26,433号。

【0241】(2)「アミン分散剤」は、比較的高分子量の脂肪族または脂環族ハロゲン化物およびアミン（好ましくは、ポリアルキレンポリアミン）の反応生成物である。これらの分散剤は、ポリアルケン置換アミンとして、上記されている。それらの例は、例えば、以下の米国特許に記載されている：第3,275,554号；第3,438,757号；第3,454,555号；および第3,565,804号。

【0242】(3)「マンニヒ分散剤」は、アルキルフェノールおよびアルデヒド（特に、ホルムアルデヒド）およびアミン（特に、アミン縮合物およびポリアルキレンポリアミン）の反応生成物である。以下の米国特許に記載の物質は例示である：第3,036,003号；第3,236,770号；第3,414,347号；第3,448,047号；第3,461,172号；第3,539,633号；第3,586,629号；第3,591,598号；第3,634,515号；第3,725,480号；第3,726,882号；および第3,980,569号。

【0243】(4)「後処理分散剤」は、カルボン酸分散剤、アミン分散剤、またはマンニヒ分散剤を、以下のような試薬で後処理することにより得られる生成物である：尿素、チオ尿素、二硫化炭素、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、炭化水素置換無水コハク酸、ニトリル、エポキシド、ホウ素含有化合物、リン含有化合物など。この種の物質の例は、以下の米国特許に記載されている：第3,200,107号；第3,282,955号；第3,367,943号；第3,513,093号；第3,639,242号；第3,649,659号；第3,442,808号；第3,455,832号；第3,579,450号；第3,600,372号；第3,702,757号；および第3,708,422号。

【0244】(5)「ポリマー性分散剤」は、油性モノマー（例えば、メタクリル酸デシル、ビニルデシルエーテル、および高分子量オレフィン）と、極性置換基含有モノマー（例えば、アミノアルキルアクリレートまたはアクリルアミドおよびポリ（オキシエチレン）置換アクリレート）とのインターポリマーである。ポリマー性分散剤には、スチレン-無水マレイン酸コポリマーのエステルが包含される。それらの例は、以下の米国特許に記載されている：第3,329,658号；第3,449,250号；第3,519,656号；第3,666,730号；第3,687,849号；および第3,702,300号。

【0245】上記特許は、分散剤の開示に関して、本明細書中で参考として援用される。

【0246】他の耐摩耗剤、極圧剤、摩擦調整剤、および腐食防止剤には、以下が包含される：塩素化脂肪族炭

化水素（例えば、塩素化ワックス）；アルキレンオキシド（例えば、エチレンオキシドまたはプロピレンオキシド）と反応させたアルキル置換コハク酸またはその無水物；硫化アルキルフェノール；リン硫化炭化水素（例えば、硫化リンとテルペンチンまたはオレイン酸メチルとの反応生成物）；主として亜リン酸ジ炭化水素およびトリ炭化水素（例えば、亜リン酸ジブチル、亜リン酸ジヘプチル、亜リン酸ジシクロヘキシル、亜リン酸ペンチルフェニル、亜リン酸ジペンチルフェニル、亜リン酸トリデシル、亜リン酸ジステアシル、亜リン酸ジメチルナフチル、亜リン酸オレイル 4-ペンチルフェニル、ポリプロピレン（分子量500）で置換された亜リン酸フェニル、ジイソブチル置換の亜リン酸フェニル）を含めたリン含有エステル；ホウ酸エステルを包含するホウ素含有化合物；ジメルカプトチアジアゾール誘導体；アミノメルカプトチアジアゾール誘導体；およびモリブデン化合物。上記の酸化防止剤の多くはまた、極圧剤および腐食防止剤としても役立つ。

【0247】流動点降下剤は、本明細書に記載の潤滑油にしばしば含有される添加剤である。有用な流動点降下剤の例には、ポリメタクリレート；ポリアクリレート；ポリアクリルアミド；ハロパラフィンワックスと芳香族化合物との縮合生成物；ビニルカルボキシレートポリマー；スチレン-無水マレイン酸コポリマーエステル；およびフマル酸ジアルキル、脂肪酸のビニルエステルおよびアルキルビニルエーテルのポリマーがある。本発明の目的に有用な流動点降下剤、それらの調製方法、およびそれらの用途は、米国特許第2,387,501号；第2,015,748号；第2,655,479号；第1,815,022号；第2,191,498号；第2,666,746号；第2,721,877号；第2,721,878号；および第3,250,715号に記載され、これらは、関連の開示について、本明細書中で参考として援用される。

【0248】消泡剤は、安定した泡の形成を低減するかまたは防止するために用いられる。典型的な消泡剤には、シリコンまたは有機ポリマーが包含される。さらに他の消泡組成物は、「Foam Control Agents」（Henry T. Kerner, Noyes Data Corporation, 1976）の125-162頁に記載されている。

【0249】粘度改良剤には、以下が挙げられるが、これらに限定されない：ポリイソブテン、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸エステル、ジエンポリマー、ポリアルキルスチレン、アルケニルアリアル共役ジエンコポリマー（好ましくは、スチレン-無水マレイン酸コポリマーエステル）、ポリオレフィン、水素化イソプレノイド、および多官能性の粘度改良剤。

【0250】以下の実施例は、本発明のいくつかの組成物を例示する。

【0251】

【表3】

重量%実施例 A

実施例 1 のポリオールエステル	98
2,6-ジ- <i>t</i> -ブチルフェノール (DTBP)	2

実施例 B

実施例 2 のポリオールエステル	98
2,6-ジ- <i>t</i> -ブチルフェノール	2

実施例 C

実施例 1 のポリオールエステル	97.95
2,6-ジ- <i>t</i> -ブチルフェノール	2
Irgamet 39	0.05

実施例 D

実施例 2 のポリオールエステル	97.95
2,6-ジ- <i>t</i> -ブチルフェノール	2
Irgamet 39	0.05

実施例 E

実施例 4 のポリオールエステル	98
実施例 A0-9 の置換フェノチアジン	2

実施例 F

実施例 4 のポリオールエステル	97.9
2,2'-ビス (6- <i>t</i> -ブチル-4-ヘプチルフェノール)	2
トリルトリアゾール	0.1

実施例 G

実施例 5 のポリオールエステル	98
2-メチル-6- <i>t</i> -ブチル-4-ヘプチルフェノール	2

【0252】 上記ポリオールエステルおよび少なくとも 1 種の酸化防止剤を含有する本発明の組成物（例えば、実施例 A、B、E、および G）、ならびに上記ポリオールエステル、少なくとも 1 種の酸化防止剤および少なく

40

とも 1 種の金属不活性化剤を含有する組成物（例えば、実施例 C、D、および F）は、改良された酸化安定性を示す。本発明の組成物の酸化安定性は、「Rotary Bomb Oxidation Test」（RBOT；ASTM D-2272）で測定され

る。比較のために、市販のトリメチロールプロパノイル

トリオレエート（Emery（登録商標）2964）（ここで、このトリオレエートは、65.75%のオレイン酸を含有する酸混合物から、調製される）もまた、このRotary Bomb Oxidation Testに供される。これらの試験の典型的な結果を、表 3 に要約する。

【0253】

【表 4】

RBOT結果

25ポンドの圧力損失 にかかる時間(分)	
Emery 2964(A)	10
実施例1のポリオールエステル(B)	11
実施例2のポリオールエステル(C)	15

(A)+2%DTBP	100
(B)+2%DTBP	172
(C)+2%DTBP	318

(A)+2%DTBP+Irgamet 39	113
(B)+2%DTBP+Irgamet 39	348
(C)+2%DTBP+Irgamet 39	559

20

【0254】表4の結果から分かるように、本発明のTMPトリオレートと酸化防止剤との混合物は、Emery 2964および同じ酸化防止剤の混合物よりも、著しく良好な酸化安定性を有する。本発明のTMPトリオレートと、酸化防止剤および金属不活性化剤との混合物は、同じ酸化防止剤および金属不活性化剤とEmery 2964との混合物よりも、さらに高い酸化安定性を有する。

【0255】(A)上記ポリオールエステル；

(B)少なくとも1種の酸化防止剤

を含有する本発明の組成物は、約95重量%～99.9重量%のポリエステルポリオールおよび約0.1重量%～約5重量%の酸化防止剤を含有し得る。本発明の組成物がまた、少なくとも1種の上記性能添加剤組成物(C)を含有する場合、この組成物は、一般に、以下の(A)および(B)を含有する：

(A)約75重量%～約99.89重量%の前記ポリエステルポリオール(A)；

(B)約0.1重量%～約5重量%の前記酸化防止剤；および約0.01重量%～約20重量%の少なくとも1種の上記性能添加剤組成物。

【0256】潤滑剤

先に示したように、本発明のポリオールエステルは、潤滑剤、特に、合成潤滑油およびそれらの混合物をベースにした潤滑剤を調製する際に有用である。本発明の組成物は、多様な潤滑粘性のあるオイル（これには、天然潤滑油および他の合成潤滑油およびそれらの混合物が包含される）をベースにした種々の潤滑剤に使用され得る。これらの潤滑剤には、火花点火および圧縮点火の内燃機関（これには、自動車およびトラックのエンジン、2サ

イクルエンジン、航空機のピストンエンジン、船舶および鉄道のディーゼルエンジンなどが包含される）のクランク室潤滑油が包含される。これらの潤滑剤はまた、天然ガスエンジン、定置出力エンジン(stationary power engine)、およびタービンなどで用いられ得る。自動変速機油および手動変速機油、トランスアクシル潤滑剤、ギア潤滑剤（開放系用潤滑剤および密閉系用潤滑剤の両方用）、トラクター潤滑剤、金属加工潤滑剤、油圧作動液、および他の潤滑油、ならびにグリース組成物もまた、本発明の組成物を用いて調製され得る。これらのポリエステルポリオールはまた、ワイヤーロープ、ウォーキングカム、滑斜路、削岩機、チェーンおよびコンベアベルト、ウォームギア、ベアリング、およびレールおよびフランジの用途の潤滑剤に使用され得る。

【0257】本発明の潤滑油組成物は、上記ポリオールエステル(A)、およびこのエステル(A)とは異なる少なくとも1種の他の潤滑粘性のあるオイルを含有し得る。このような潤滑油組成物は、約10重量%～約95重量%またはそれを超えるポリオールエステル(A)、および約0.5重量%～約90重量%のこのエステル(A)以外の潤滑粘性のあるオイルを含有し得る。このような潤滑油組成物はまた、少なくとも1種の酸化防止剤および上記の他の性能添加剤を含有し得、好ましくは含有する。この潤滑油組成物に含まれる酸化防止剤および他の性能添加剤の量は、それぞれ、約0.01%～約10%、多くの場合、約0.1%～約7%または8%の範囲内であり得る。この潤滑油組成物に含まれる性能添加剤中の酸化防止剤の量は、この潤滑剤が設計される用途に依存し、このような量は当業者により容易に決定され得る。

50

【0258】他の実施態様では、本発明の潤滑油組成物は、以下の(A)、(B)、(C)および(D)を含有する：

(A)約1重量%～約98.89重量%の前記ポリオールエステル(A)；

(B)約0.01重量%～約5重量%の少なくとも1種の酸化防止剤；

(C)約1重量%～約74重量%のポリオールエステル(A)以外の潤滑粘性のあるオイル；および

(D)約0.1重量%～約20重量%の以下からなる群より選択される少なくとも1種の添加剤組成物：清浄剤、分散剤、金属不活性化剤、耐摩耗剤、極圧剤、粘度指数改良剤、流動点降下剤、発泡防止剤、抗乳化剤、摩擦調整剤、および腐食防止剤。

【0259】本発明の潤滑組成物および方法は、上記ポリオールエステル(A)以外の潤滑粘性のあるオイルを使用し、このようなオイルには、天然潤滑油または合成潤滑油およびそれらの混合物が包含される。天然油には、動物油、植物油（高オレイン酸植物油を包含する）、植物油から誘導される生成物（例えば、なたね油を、触媒の存在下でメタノールと反応させて、なたね油メチルエステルを形成させる）、鉱物性潤滑油、溶媒処理または酸処理した鉱油、水素化精製（hydro-refined）した鉱油および水素化分解（hydro-cracked）した鉱油が挙げられる。合成潤滑油には、炭化水素油（ポリ- α -オレフィン）、ハロ置換炭化水素油、アルキレンオキシドポリマー、モノカルボン酸およびジカルボン酸とポリオールのエステル、リン含有酸のエステル、ポリマー性テトラヒドロフランおよびシリコンベース油が挙げられる。未精製油、精製油、および再精製油は、天然または合成のいずれであれ、本発明の組成物に用いられ得る。潤滑粘性のあるオイルの記載は、米国特許第4,582,618号（第2欄37行目から第3欄63行目までを含む）に見出され、これらは、潤滑粘性のあるオイルの開示に関して、本明細書中で参考として援用される。

【0260】潤滑粘性のあるオイルはまた、高オレイン酸混合物の原料として使用され得る高オレイン酸植物油（例えば、上記オイル）を含有し得る。潤滑粘性のあるオイルとして有用な高オレイン酸植物油の例には、高オレイン酸サフラワー油、高オレイン酸落花生油、高オレイン酸とうもろこし油、高オレイン酸オリーブ油、高オレイン酸なたね油、カノラ油、高オレイン酸大豆油、高オレイン酸綿実油、高オレイン酸レスクエレラ油、および高オレイン酸パーム油が包含される。好ましい高オレイン酸植物油は、*Helianthus sp.* から得られる高オレイン酸ひまわり油である。この製品は、SV0 Enterprises、Eastlake, Ohioから、Sunyl（登録商標）高オレイン酸ひまわり油として、入手できる。Sunyl（登録商標）80油は、高オレイン酸トリグリセリドであり、ここで、その酸部分は、約77%～約81%のオレイン酸から構成さ

れる。Sunyl（登録商標）90油は、他の高オレイン酸トリグリセリドであり、ここで、その酸部分は、約86%～92%のオレイン酸から構成される。他の有用な高オレイン酸植物油には、*Brassica campestris* または *Brassica napus* から得られる高オレイン酸なたね油があり、これもまた、SV0 Enterprisesから、RS高オレイン酸なたね油として入手できる。RS 80は、その酸部分が約80%のオレイン酸を含有するなたね油を示す。

【0261】1つの実施態様では、潤滑粘性のあるオイル、または潤滑粘性のあるオイルの混合物は、100℃で、少なくとも約1.8 cStまたは少なくとも約4.0 cStの動粘度を有する潤滑組成物を提供するように選択される。1つの実施態様では、この潤滑組成物は、少なくとも約SAE 65、さらに好ましくは、少なくとも約SAE 75のSAEギア粘度数を有する。この潤滑組成物はまた、いわゆるマルチグレード等級（例えば、SAE 75W-80、75W-90、または80W-90）を有し得る。マルチグレード潤滑剤は、上の潤滑剤等級を得るために、潤滑粘性のあるオイルと共に処方される粘度改良剤を含有し得る。有用な粘度改良剤には、ポリオレフィン（例えば、エチレン-プロピレンコポリマー、またはポリブチレンゴム（スチレン-ブタジエンゴムまたはスチレン-イソブレンゴムのような水素化ゴムを包含する））；またはポリアクリレート（ポリメタクリレートを含む）が挙げられるが、それらに限定されない。好ましくは、この粘度改良剤は、ポリオレフィンまたはポリメタクリレート、さらに好ましくは、ポリメタクリレートである。市販の粘度改良剤には、Rohm & Haasから入手できるAcryloid™ 粘度改良剤；Shell Chemicalから入手できるShellvis™ ゴム；Kurary Co. から入手できる水素化ポリイソプレノイド；およびThe Lubrizol Corporationから入手できるLubrizol 3174が挙げられる。

【0262】他の実施態様では、この潤滑粘性のあるオイルは、例えば、ガソリンエンジン用およびディーゼルエンジン用のクランク室用途のための潤滑組成物を提供するように選択される。典型的には、この潤滑組成物は、10W、20W、または30WのSAEクランク室粘度数の潤滑剤を提供するように選択される。この潤滑組成物はまた、いわゆるマルチグレード等級（例えば、SAE 5W-30、10W-30、10W-40、20W-50など）を有し得る。上記のように、マルチグレード潤滑剤には、上記の潤滑剤等級を与えるように潤滑粘性のあるオイルと共に処方される粘度改良剤が包含される。

【0263】以下の実施例は、本発明のポリオールエステルを含有する潤滑組成物に関する。

【0264】〈実施例L-1〉2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール2重量%を、実施例1のポリオールエステル98重量%に混合することにより、潤滑剤を調製する。

【0265】〈実施例L-2～L-7〉実施例L-2～L-7は、油圧作動液として有用な本発明の潤滑剤の例である。これ

らの作動液用の処方を、以下の表5に要約する。

【表5】

【0266】

油圧作動液

	<u>L-2</u>	<u>L-3</u>	<u>L-4</u>	<u>L-5</u>	<u>L-6</u>	<u>L-7</u>
実施例1のポリオールエステル	96	--	--	98.75	--	--
実施例2のポリオールエステル	--	--	38	--	--	79
実施例4のポリオールエステル	--	96	--	--	98.75	--
Sunyl（登録商標）80	--	--	58	--	--	19.75
2,6-ジ- <i>t</i> -ブチルフェノール	0.53	0.53	0.53	0.32	0.32	0.32
ジノニルジフェニルアミン	0.53	0.53	0.53	0.32	0.32	0.32
ジアルキルホスホロジチオ酸 とアクリル酸メチルおよび アルキレンオキシドとの 反応生成物	0.66	0.66	0.66	0.42	0.42	0.42
PrOと反応させた アルキル無水コハク酸	0.10	0.10	0.10	0.06	0.06	0.06
トリルトリアゾール	0.05	0.05	0.05	0.03	0.03	0.03
エチレンオキシド-プロピレン オキシドコポリマー	0.01	0.01	0.01	0.006	0.006	0.006
無水マレイン酸-スチレンコポリマー エステル；流動点降下剤	2	2	2	--	--	--
鉱油	0.12	0.12	0.12	0.094	0.094	0.094

【0267】〈実施例L-8～L-10〉これらの実施例は、2サイクル油として有用な本発明の潤滑剤を例示する。これらの処方を、以下の表6に要約する。

【0268】

【表6】

2サイクル油

	<u>L-8</u>	<u>L-9</u>	<u>L-10</u>
実施例1のポリオールエステル	28	--	41.5
実施例2のポリオールエステル	--	27	--
Sunyl（登録商標）80	55	25	41.5
4-ポリブテニル-2-アミノフェノール	10.95	9.49	7.5
テトラエチレンペンタミン と反応させたポリブテニル 無水コハク酸	2.55	2.21	--
テトラエチレンペンタミンと 反応させたイソステアリン酸	1.28	1.11	7.5
ジノニルジフェニルアミン	0.22	0.19	--
無水マレイン酸-スチレンコポリマー エステル；流動点降下剤	2	1	2
生分解性の鉱油	--	34	--

【0269】〈実施例L-11～L-15〉表7における実施例は、ギア油として有用な本発明の潤滑剤を例示する。

【0270】

【表7】

	ギア油				
	L-11	L-12	L-13	L-14	L-15
実施例1のポリオールエステル	39	--	--	--	--
実施例2のポリオールエステル	--	41.5	--	50	--
実施例4のポリオールエステル	--	--	53	--	60
Sunyl (登録商標) 80	39	41.5	30	43	--
なたね油	--	--	--	--	32.25
ジブチルポリスルフィド	3.2	3.2	3.2	--	--
硫化イソブチレン	--	--	--	0.78	0.68
リン酸のモノ-およびジエステル の混合物、アルキルアミン塩	1.20	1.20	1.20	0.46	0.40
EPAおよびホウ酸と反応させた ポリイソブチニル無水コハク酸 TEPAと反応させた	0.90	0.90	0.90	--	--
ポリイソブチニル無水コハク酸 ヘブチルヒドロキシフェニルチオ 置換した1,3,4-チアジアゾール	--	--	--	0.05	0.04
9-オクタデセンアミド	0.09	0.09	0.09	--	--
9-オクタデセンアミド	0.09	0.09	0.09	--	--
アクリル酸アルキルポリマー	0.07	0.07	0.07	0.02	0.02
モノイソプロパノールアミン	0.03	0.03	0.03	--	--
アルキルチアジアゾール	0.03	0.03	0.03	--	--
無水マレイン酸-スチレンコポリマー エステル	15.0	--	10	5	6
Acryloid (登録商標) 1267	--	10	--	--	--
大豆油	--	--	--	0.29	0.25
N-オレイル-1,3-プロパンジアミン	--	--	--	0.06	0.05
トリルトリアゾール	--	--	--	0.02	0.02
エチレンオキシド-プロピレン オキシドコポリマー	--	--	--	0.04	0.03
鉱油	1.38	1.39	1.39	0.28	0.26

【0271】 〈実施例L-16～L-17〉 これらの実施例は、ATF用途に有用な本発明の潤滑剤を例示する。

【0272】

【表8】

	ATF	
	L-16	L-17
実施例1のポリオールエステル	91	--
実施例2のポリオールエステル	--	51.5
Sunyl (登録商標) 80	--	40.0
無水マレイン酸-スチレンコポリマー		
エステル:流動点降下剤	3.0	2.5
ポリイソブテニル無水コハク酸と		
TEPAとの反応生成物をCS ₂ で		
後処理したもの	2.0	2.0
TEPAおよびホウ酸と反応させた		
ポリイソブテニル無水コハク酸	1.0	1.0
t-ドデシルメルカプタンおよび		
プロピレンオキシドの		
ヒドロキシチオエーテル	0.5	0.5
ジノニルジフェニルアミン	0.5	0.5
エトキシ化獣脂アミン	0.05	0.05
亜リン酸ジブチル	0.06	0.06
オレイン酸亜鉛	0.08	0.08
硬化大豆油	0.27	0.27
塩基性スルホン酸カルシウム	0.97	0.97
リン酸(85%)	0.03	0.03
ポリジメチルシロキサン	0.002	0.002
鉱油	0.54	0.54

【0273】この潤滑剤が、グリースの形状で用いられるとき、所望の特性を与えるために、この潤滑剤には、種々の量の増粘剤および他の添加剤成分が組み込まれる。本発明のグリースの調製には、広範な種類の増粘剤が使用され得る。この増粘剤は、全グリース組成物の約0.5重量%~約30重量%の量、好ましくは、3重量%~約15重量%の量で使用される。これらの増粘剤には、約12個~約30個の炭素原子を有する脂肪酸および脂肪物質のアルカリ金属石鹸およびアルカリ土類金属石鹸が含まれる。これらの金属は、ナトリウム、リチウム、カルシウム、およびバリウムで代表される。脂肪物質の例には、ステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸、ステアリン、オレイン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、綿実油酸、および水素化魚油が含まれる。

【0274】他の増粘剤には、塩および塩-石鹸複合体

(例えば、カルシウム ステアレート-アセテート (米国特許第2,197,263号)、バリウム ステアレート-アセテート (米国特許2,564,561号)、カルシウム ステアレート-カプリレート-アセテート複合体 (米国特許第2,999,066号)、低-中程度の分子量の酸および高分子量酸ならびにナッツ油酸のカルシウム塩および石鹸、ステアリン酸アルミニウム、およびアルミニウム複合体増粘剤が挙げられる。有用な増粘剤には、疎水性にするためにアンモニウム化合物で処理した親水性粘土が含まれる。典型的なアンモニウム化合物には、テトラアルキルアンモニウムクロライドがある。これらの粘土は、一般に、結晶性の複合シリケートである。これらの粘土には、ベントナイト粘土、アタパルジャイト粘土、ヘクトライト粘土、イライト粘土、サポナイト粘土、セピオライト粘土、ビオタイト粘土、バーミキュライト粘土、ゼオライト粘土などがある。

【0275】以上のように、以下の(A)および(B)から誘導されるポリオールエステルについて説明した:

(A)脂肪族または脂環族ポリオール;および

(B)天然植物油から誘導される脂肪族モノカルボン酸混合物であって、該酸混合物は、少なくとも約72重量%のオレイン酸を含有する。

【0276】本発明はまた、上記ポリオールエステルと少なくとも1種の酸化防止剤とを含有する組成物、ならびに潤滑粘性を有するオイルと本発明のポリオールエステルとを含有する潤滑油組成物に関する。本発明のポリオールエステルと、少なくとも1種の酸化防止剤と、潤滑粘性を有するオイルとを含有する潤滑油組成物についても記載した。これらは特に有用である。

【0277】本発明を好ましい実施態様に関連して説明したが、それらの種々の変更は、本明細書を読めば、当業者に明らかになることが理解されるべきである。従って、本明細書で開示の発明は、添付の請求の範囲に入るこれらの変更を含むことが意図されていることが理解されるべきである。

【0278】

【発明の効果】本発明のポリオールエステルは、潤滑剤、機能流体、およびグリースを包含する種々の用途に有用な、良好な低温特性を有し、かつ、酸化安定性に優れる。さらに、本発明の潤滑剤、機能流体、およびグリースを包含する種々の用途に有用な組成物は、酸化安定性に優れる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C 10 M 129:10

133:44)

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C I O N 30:10

✓ (71)出願人 591131338
29400 Lakeland Boulev
ard, Wickliffe, Ohi
o 44092, United State
s of America

(72)発明者 カツリ ラル
アメリカ合衆国 オハイオ 44123, ユー
クリッド, イースト 207ティーエイチ
ストリート 155